

<p>(51) 国際特許分類6 B23K 26/00, 26/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/42474</p> <p>(43) 国際公開日 1998年10月1日(01.10.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01110</p> <p>(22) 国際出願日 1998年3月17日(17.03.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/68596 1997年3月21日(21.03.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 安川電機 (KABUSHIKI KAISHA YASKAWA DENKI)[JP/JP] 〒806-0004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石2番1号 Fukuoka, (JP) 株式会社 ワイ・イー・データ(YE DATA INC.)[JP/JP] 〒358-0055 埼玉県入間市大字新光182番地 Saitama, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 早川博敏(HAYAKAWA, Hirotoshi)[JP/JP] 〒806-0004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石2番1号 株式会社 安川電機内 Fukuoka, (JP) 高波修一(TAKANAMI, Shuichi)[JP/JP] 〒358-0055 埼玉県入間市大字新光182番地 株式会社 ワイ・イー・データ内 Saitama, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 若林 忠, 外(WAKABAYASHI, Tadashi et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: MARKING METHOD AND MARKING MATERIAL</p> <p>(54) 発明の名称 マーキング方法およびマーキング材</p> <p>(57) Abstract A marking method for forming a mark on the surface of an object to be marked by putting together the object of, e.g., a transparent body on which a pattern of characters, etc. are formed, and a marking material, and scanning the marking material with a laser beam, comprising a first step of irradiating the marking material with a laser beam of a first laser power and evaporating the marking material to form a deposit of the marking material on a predetermined portion of the object, and a second step of removing or modifying the deposit by irradiating the deposit with a laser beam of a second laser power. Steel or stainless steel is used as the marking material.</p> <div data-bbox="933 1218 1502 1900"> </div>		

文字等のパターンが形成される透明体等からなる被マーキング材と、マーキング材との双方の面を合わせ、レーザ光線を走査しながら前記マーキング材に照射し、前記被マーキング材の面にマークを形成するマーキング方法において、マーキング材に第1のレーザパワーで照射してマーキング材を蒸発させ被マーキング材の所定の部分にマーキング材からなる付着物を付着させる第1工程と、さらに被マーキング材の付着物に第2のレーザパワーで照射して前記付着物を除去または変質させる第2工程とからなり、マーキング材として鉄鋼又はステンレス鋼を用いる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュー・ジーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

明細書

マーキング方法およびマーキング材

技術分野

本発明は液晶パネルやプラズマディスプレイ又は半導体基板等に使用されるガラス又はレーザ光線透過体に製品番号もしくはロット番号等のマークを形成するマーキング方法およびマーキング材に関する。

背景技術

従来、ガラスのような透明体若しくはレーザ光線透過体のマーキングする方法として特開平６－００８６３４号公報又は特開平６－１５５９２０号公報がある。

図１６および図１７は特開平６－００８６３４号公報に開示された従来技術である。図１６において、３１はガラス板、３２はステンレス、リン青銅、アルミニウムなどの金属板、３３は集光レンズ、３４ａおよび３４ｂはレーザ光線ＬＡを走査させるためのそれぞれｘ軸およびｙ軸回転ミラー、３５ａおよび３５ｂはそれぞれｘ軸およびｙ軸回転ミラーのガルバノメータ・スキャナである。従来技術のマーキング方法はガラス板３１と金属板３２とを密着させ、ガラスを通して金属板３２面に文字、図形、記号等の所望のパターンでレーザ光線を照射し、レーザ光線の照射された金属板３２の金属を加熱してガラスに付着させるものである。図１７（ａ）のようにレーザ光線ＬＡを照射して、（ｂ）のようにガラス板３１を金属板３２から離すとガラス板面３１ａには金属ＭＲが付着し金属板３２の金属色を有するパターンがマーキングされる。

一方、図１８は特開平６－１５５９２０号公報に開示された従来技術である。この従来例は、図１６に示す同じ装置を用い、図１８に示すように、ガラス板３

1と金属板32との間に0.2~0.5mmの板厚を有する板片36aと36bを配置してガラス板31と金属板32との間に間隙を設け、ガラスを通して金属板32面に文字、図形、記号等の所望のパターンでレーザー光線を照射し、レーザー光線が照射された金属板面32aの表面を局所的に加熱し、そこから金属粒子MR、イオン、プラズマ等の物質が金属板32から矢印A方向に放出される。図18のように放出されたその一部の物質は対向するガラス板31の面に当たり、その衝撃でガラス板31の面31aが削られてそこに窪み31bが形成される。ガラス板31を金属板32から離すと、この窪み31bは光を散乱させるため白色又は乳白色に見える。したがって、レーザー光線を所望のパターンで走査しながら照射すると、ガラス板31の面にそのパターンを表す白色のマークが形成されるものであった。以上のようにガラス板等の透明体に刻印する2つの方法があった。

しかし、特開平6-008634号公報に開示された従来技術では、レーザー光線が金属に照射されたとき金属の蒸発範囲がレーザー光線の径よりも広がるので微小なマーキングを形成することが出来なかった。また、金属がガラス面に密着しているためレーザー光線が金属に照射されたとき、金属が熔融するほどの高温になり、密着しているガラス板も局所的に高温になる。これによって金属に比べ熱衝撃に弱いガラス板は、クラックが発生したり、最悪の場合は割れてしまうことがあった。

一方、特開平6-155920号公報に開示された従来技術では、マーキングされるべきガラスと金属の間に0.2~0.5mmの間隙がありレーザー光線の照射によって発生する飛散する金属粒子MR、イオン、プラズマ等の物質は面方向に広がりをもつため微細なマーキングを形成できなかった。また、マークが白色又は乳白色であるために目視では認識しにくく、バーコードリーダ等のフォトディテクタを有する機器ではマーキングされたコード又は文字を全く認識できなかった。また、ガラス板の表面に窪みを形成するためガラスの曲げに対する強度

が著しく低下した。特に液晶パネル等で使用されている厚さ1 mm以下の薄厚のガラス板においては、ガラス板の自重による曲げ応力で割れてしまうことがあり、機械搬送が全くできなかった。

また、最近では、液晶パネルやプラズマディスプレイパネルにマークを形成する目的は製造番号を形成するのみならず、製造の初期過程においてQRコード、データコード、ベリコード若しくは2次元バーコード、またはバーコードをガラス板等に形成し、各基板毎の工程管理が行われるようになった。したがって、形成されるマークは認識のしやすさに加え、マーク品質が均一で、製造処理中にマーク品質が変化せず、かつマーキング形成コストが低いことが要求されるようになった。

ところが、従来方法におけるマーキング材は、製造プロセス中の熱処理でマークが消えてしまったり、材料によっては所定形状に加工し難かったり、コスト高となっていた。

また、従来方法では、ガラス板に形成されるマークの膜厚が均一でなく、マークの一部が消えたりすることがあり、データコードリーダーでコードが最悪の場合読めないという問題がある。それはコードリーダーでコード読取りする際に、コードマークの膜が光を完全に遮る必要があるが、マーク内で膜厚に不均一があるとマーク内の膜が遮光する光量が変わるために読めなくなるのである。

発明の開示

本発明は、従来技術では実現できなかった微小なマークをガラス等の透明体またはレーザ光線透過体に容易かつ均一に形成し、ガラス板に熱衝撃を与えてクラックや割れを生じさせることなく、目視し易く、かつ、機器による読み取りが可能で、しかも曲げ応力に対する強度が高いマーキング方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、耐熱性、耐薬品性を有する消え難いコードマークを形成する

ことのできるマーキング材を提供するものである。

上記目的を達成するため、本発明のマーキング方法は、

透明体又はレーザー光線透過体からなる被マーキング材とマーキング材とを用い、前記被マーキング材の面と前記マーキング材の面とを所望の間隙を設けて合わせ、前記被マーキング材を通してレーザー光線を走査しながら前記マーキング材に第1のレーザーパワーで照射して、前記マーキング材を蒸発させ前記被マーキング材の所定の部分に前記マーキング材からなる付着物を付着させる第1工程と、

前記被マーキング材の面に付着させた付着物に前記レーザー光線を第2のレーザーパワーで照射して前記付着物を除去または変質させる第2工程とによって、

被マーキング材に文字、図形若しくは記号のパターンを形成することを特徴とするマーキング方法である。。

また、本発明は、透明体又はレーザー光線透過体からなる被マーキング材に文字、図形若しくは記号のパターンを形成するマーキング方法において、前記被マーキング材の面と前記マーキング材の面とを合わせた面に所望の間隙を設け、前記レーザー光線に照射された前記マーキング材を蒸発させて前記間隙に存在するガスと蒸発した前記マーキング材とを反応させ反応生成物を前記被マーキング材の面に付着させることを特徴とするマーキング方法である。

さらに、本発明は、透明体又はレーザー光線透過体に付着したマーキング材からなる付着物の光の透過率又は反射率をレーザー光線の照射によって変化させ、文字、図形若しくは記号のパターンを形成することを特徴とするマーキング方法である。

また、マーキング材として、金属、合金、金属間化合物若しくは金属化合物又は前記金属、合金、金属間化合物若しくは金属化合物を少なくとも1つ含む複合物、特に鉄鋼又はステンレス鋼を用いることである。

本発明によれば、ガラス板へ第1工程によって膜の付着という工程と、第2工程の膜の一部除去という工程との2つ工程によってマーキングするので、明瞭で

しかも微小なマークを形成できるという効果がある。また、ガラス板にキズをつけることがないのでガラス板が割れることはなく、かつ、曲げ強度の高いマークを供与できるという効果がある。

本発明はマーキング材にステンレス鋼、鉄鋼を使用したため、耐熱性、耐薬品性を有するコードマークを形成し、製造ライン中でも安定なコード認識が可能である。

また、マーキング材にガラス板のようなレーザー透過体の上に薄膜を使用したため、均一な膜厚有するコードマークを形成でき、安定なコード認識が可能である。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1に係るマーキング過程の断面図と平面図である。

図2は、YAGレーザーパワーの時間依存図である。

図3は、YAGレーザーパワーの変動を示す図である。

図4は、実施例2に係るマーキング過程の断面図と平面図である。

図5は、実施例3に係るマーキング過程の断面図と平面図である。

図6は、2次元コードの平面図である。

図7は、第1工程におけるレーザー走査を示す平面図である。

図8は、2次元コードのセル内のレーザー走査を示す平面図である。

図9は、L字パターンのレーザー走査を示す平面図である。

図10は、実施例5に係る第1工程で作製した膜の膜厚とレーザーパワーの関係を示す図である。

図11は、実施例6に係るマーキング過程の断面図と平面図である。

図12は、実施例7に係るマーキング過程の断面図と平面図である。

図13は、実施例8に係るマーキング過程の断面図と斜視図である。

図14は、実施例8のマーキング方法によって作製したマークの表面形状を示す図

図15は、実施例10のマーキング方法で使用したマーキング装置の模式図である。

図16は、従来技術のマーキング装置の要部構成を示す斜視図である。

図17は、従来技術のマーキングの断面図である。

図18は、従来技術のマーキング状態を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明の実施例を図を用いて説明する。

(実施例1)

図1は実施例1のマーキング方法の過程を断面図と平面図で示したものである。その過程は、マーキング材であるチタンからなる金属板1の上に厚さ100 μ mの板片6a、6bを配置して被マーキング材であるガラス板2を置き、金属板1とガラス板2の間に100 μ mの間隙をつくる(図1(a))。YAGレーザー装置によってビーム径40 μ mのレーザー光線LAの焦点を金属板1に合わせて、第1のレーザーパワー(本実施例では30W又は30mJ/パルス以上)で所望の範囲(2mm角)を50 μ mの間隔でビームスキャンする。これによって、レーザー光線LAが照射された金属板1上では金属が加熱され熔融し、その一部は蒸発、イオン化またはプラズマ化する。蒸発、イオン化又はプラズマ化した金属は金属板1とガラス板2との間隙内に存在するガス成分と化学反応して一酸化チタン、三酸化二チタンを生成し、ガラス板2の面2aに付着する。以上の第1の工程でガラス板2には、2mm角の領域に膜厚0.2 μ mの黒色の膜Mが形成される(図1(b))。

続いて第2の工程を示す図1(c)では、前記第1の工程で形成されたガラス板2を図示していないZステージでマイキング材1から離し、離れたガラスの面2a上の膜Mに第2のレーザーパワー(本実施例では30W又は30mJ/パルス未満)でビーム径40 μ mのレーザー光線を照射し所定の文字、図形若しくは記号に

なるように走査する。膜Mにレーザ光線が照射されると、一酸化チタン、三酸化チタンからなる膜Mの照射部分はガラス板2の面2aから除去される。ガラス板2には明瞭なコントラストを有する文字、図形若しくは記号3がマーキングできる。本実施例では7セル×7セルの2次元データコードマークMを作製した。

本実施例に使用したレーザ光線のビーム径は上記のように40 μ mで、実施例ではこのビーム径の分解能を有する図形を描画できた。なお、ビーム径40 μ mのレーザ光線を使用して従来技術に従ってマーキングした場合、図形の分解能は50 μ m以上であった。すなわち、本実施例によれば、レーザ光線のビーム径と同等の分解能を有する微小なマークを形成できる。また、第1工程と第2工程で使用するビーム径を変えレーザパワーを変化させてもよい。

本実施例によって、微小なマークが形成できる他、レーザ光線が金属に照射され金属が溶融するほどの高温になってもガラス板2と金属板1が密着していないためガラス板2はクラックが発生したり割れてしまうことがなくなった。あるいは、ガラス板に凹部や窪みを形成することがないのでガラスの曲げ強度が低下することがなく機械搬送も容易にできるようになった。本実施例ではYAGレーザを使用した。レーザ光線が透過すればエキシマレーザまたは炭酸ガスレーザを使っても同様の結果が得られることは明らかである。

なお、金属板にチタンを使用した。チタン原子を含むチタン-ニオブ合金、チタン-ジルコニウム合金、一酸化チタン、水素化チタン、チタン-一酸化チタン複合物等を使用しても本実施例と同様にガラス板にマーキングできる。また、チタン以外に金、鉄、タングステン、モリブデン、鉛、錫、銀、コバルト、クロム、銅、マンガン、ニオブ、ニッケル、パラジウム、白金、ルテニウム、スズ、バナジウム、Ni-Co、Cu-Ni、Nb₃Sn、Fe₃O₄、CrO-Cr₂O₃、Fe₂O₃-MgO等を使用しても良い。

また、間隙に存在するガスの濃度を適切に選ぶことによってガスと反応させず金属板と同じ材料をガラス板に付着させることも可能である。また、本実施例で

はガラス板を使用した。レーザー光線が透過する材料を使用すれば同様の結果が得られることは明らかである。

また、本実施例では、特に、マーキング材として、SUS301、SUS304、SUS310S、SUS405、SUS430、SUS447J1、SUS403、SUS410、SUS440A、S10C、S25C、S35C、S45Cを用い、図1の手順に従ってガラス板にマーキングした。ガラス板は熔融石英ガラスを使用した。ガラス板上にマーキングした2次元データコードは、どのマーキング材を使ったときでも明瞭なコントラストを有するものであり、マーキング直後ではデータコードリーダを利用して容易に認識できた。

プラズマディスプレイパネルの製造プロセスではコードマーキングしたガラス板は製造工程途中で約600℃程度の熱処理が施され、また、液晶パネル製造プロセスではコードマーキングしたガラス板は製造工程途中で約300℃程度の熱処理が施される。本実施例では上記の各種マーキング材によって形成した2次元データコードのマークを650℃-30分間大気中で熱処理した後、読み取り実験を行なった。読み取り実験は、2次元データコードを10秒間、読み取り回数にして200回読み取り、コード内容が何回正確に読み取れたかを測定したものである。

表1は、マーキング直後の読み取り結果、650℃-30分間大気中で熱処理した後の読み取り結果に加え、マーキング材の組成も併せて示したものである。

【表 1】

マーキング材	読取正解率 (%)		マーキング材組成 (%)			
	マーキング直後	大気中熱処理後 650℃-30分	Fe	Cr	Ni	C
SUS301	100	85	72.9	17.0	7.0	0.15
SUS304	100	82	68.7	19.0	9.3	0.08
SUS304L	100	76	66.9	19.0	11.0	0.08
SUS301S	100	60	50.9	25.0	20.5	0.08
SUS405	100	93	85.7	12.3	0	0.08
SUS430	100	89	81.1	17.0	0	0.12
SUS447J1	100	78	68.9	30.3	0	0.01
SUS403	100	94	85.9	12.0	0.5	0.15
SUS410	100	92	84.3	13.0	0.5	0.2
SUS440A	100	52	79.9	17.0	0.5	0.65
S10C	100	94	99.2	0	0	0.1
S25C	100	92	99.08	0	0	0.22
S35C	100	70	98.65	0	0	0.35
S45C	100	50	98.55	0	0	0.45

なお、読み取り結果は読み取り正解率として示したものである。また、各マーキング材の組成の合計が100%にならないが、これは表に記載していないSi、Mn等がマーキング材中にあるためである。マーキング直後はどのマーキング材を使用しても読み取り正解率は100%であった。

本実施例で、ステンレスをマーキング材としたときには、650℃-30分間大気中で熱処理した後、マーキングは若干変色するもののコードとして十分認識できる。マーキング材がSUS301、SUS304、SUS310Sのオーステナイト系ステンレスの場合、熱処理後のコード読み取り正解率は60~85%で、マーキング材のNiとCrの量が多いほど、またFeの量が少ないほど読み取り正解率は低くなった。マーキング材がSUS405、SUS430、SUS447J1のフェライト系ステンレスの場合、熱処理後のコード読み取り正解率

は87~93%で、マーキング材のCrの量が多いほど、またFeの量が少ないほど読み取り正解率は若干低くなった。マーキング材がSUS403、SUS410、SUS440Aのマルテンサイト系ステンレスの場合、熱処理後のコード読み取り正解率は52~94%で、マーキング材のCrの量が多いほど、またFeの量が少ないほど読み取り正解率は若干低くなった。ただし、炭素を多く含むSUS440Aは読み取り正解率は52%と他のステンレスマーキング材に比べ低い。一方、S10C、S25C、S35C、S45Cの鉄鋼材料をマーキング材料としたとき、熱処理後のコード読み取り正解率は50~94%で、マーキング材料のCの量が多いほど読み取り正解率は若干低くなった。また、炭素量が0.25%以下では熱処理後の読み取り正解率は90%で、コード認識率は高い。以上の結果からマーキング材のNiが多くなると熱処理後読み取り正解率は低下し、マーキング材の炭素量が多くなると熱処理後の読み取り正解率は著しく低下する。また、マーキング材中のFe量が多くなると熱処理後の読み取り正解率は上がる。これらのことに関する理由ははっきりしないが、一つの仮説として以下のことが上げられる。ステンレス材料のマーキング材からマーキングされたマークは、黒色若しくは茶黒色であることから、ステンレス材料が酸化した状態でガラス板上に形成されるものと考えられる。この酸化物のマークは、マーキング材の元素(Fe、Cr、Ni)を主成分とする複合酸化物か、または混合酸化物、すなわち鉄酸化物、クロム酸化物、ニッケル酸化物の混合酸化物と考えられる。さらに、これらの複合酸化物または混合酸化物は、やや還元状態にある酸化物であり、熱処理によって酸素が供給されることによって変色する。この変色は、読み取り正解率がNi量の増加にともなって低下することから主にマーク膜の NiO_{1-x} がNiOとなるためであると推測される。また、クロム酸化物の場合、酸化促進による遮光性の低下の影響は小さい。マーキング材中の炭素はマーク品質に大きな影響を及ぼす。マーキング直後の炭素はマーク中に存在すると考えられるが、熱処理によってガス化(炭素ガス)すると考えられる。これはSUS

440A、S45C等の炭素を多量に含むマーキング材から形成したマークが熱処理によって遮光性を失うことから推測できる。

本実施例からステンレス鋼、鉄鋼材料をマーキング材に使用することによって熱処理で変質しないQRコード、データコード、バリコード若しくは2次元バーコード、又はバーコードを形成できる。特に低炭素鋼、マルテンサイト系、フェライト系ステンレスのように炭素、Niを多く含まないステンレス材料をマーキング材として使用した場合、熱処理によってマーク品質が低下することがなく、より信頼性の高いコード認識が可能になる。さらに、ステンレス鋼、鉄鋼材料は構造材として広く使用され、研削、研磨加工が容易で、低価格で入手でき、マーキング材の低価格化が可能になる。

本実施例では図1のようにガラス板に膜を付着させる第1工程と付着した膜を除去する第2工程とによって2次元データコードのマークを形成したが、第2工程を使用せず第1工程のみでマークを形成する場合がある。液晶パネル、プラズマディスプレイパネルの生産ラインでは基板製造番号を目視できる文字であるようにある程度大きな文字をマーキングすることがある。この場合においても本発明のマーキング材を使えば熱処理によってマーク品質が低下することなく、更にマーキング材の低価格化が可能である。また本実施例では、マークに2次元データコードを使って認識性能を評価したが、コードは、微細なコードであるQRコード、バリコード若しくは2次元バーコード、又はバーコードでも耐熱性があり、マークコストの低減が可能であることは明らかである。

なお、本実施例では、ステンレス材料としてJIS規格のSUS301、SUS304、SUS310S、SUS405、SUS430、SUS447J1、SUS403、SUS410、およびSUS440A、並びにS10C、S25C、S35C、およびS45Cを使用した。他のJIS規格のステンレス材料、鉄鋼材料を使用してもよい。また、本発明のマーキング材はJIS規格のものに限定するのではなく、鉄鋼、ステンレス鋼の量産品で、低価格であれば他国の

規格のものでもよい。

また、液晶パネル、プラズマディスプレイパネルは、上述のような温度の熱処理工程の他、製造プロセス中には一般にエッチング等の薬品処理が行なわれる。よって形成した２次元バーコード、バーコード等のマークは耐薬品性が必要である。本実施例では、SUS301、SUS304、SUS310S、SUS405、SUS430、SUS447J1、SUS403、SUS410、およびSUS440A、並びにS10C、S25C、S35C、およびS45Cのマーキング材を使用して２次元データコードのマークを作製し、650℃-30分熱処理した後、さらに5%塩酸、さらに10%塩酸、および5%水酸化ナトリウム水溶液に10分間浸したサンプルをそれぞれ作製し、純水で洗浄後、２次元データコードの読み取り正解率の測定を行なった。

【表２】

マーキング材	読取正解率 (%)				
	マーキング材	大気中熱処理後 650℃-30分	5%塩酸	10%塩酸	5%NaOH
SUS301	100	85	80	76	84
SUS304	100	82	77	73	81
SUS304L	100	76	70	68	75
SUS301S	100	60	60	60	60
SUS405	100	93	93	85	92
SUS430	100	89	89	87	88
SUS447J1	100	87	85	81	85
SUS403	100	94	94	90	92
SUS410	100	92	92	89	91
SUS440A	100	52	52	50	52
S10C	100	94	55	35	91
S25C	100	92	49	31	90
S35C	100	70	33	23	67
S45C	100	50	25	13	49

マーキング材がステンレス鋼の２次元データコードマークは殆どのサンプルにおいて、塩酸に浸しても、水酸化ナトリウム水溶液に浸しても読み取り正解率は、熱処理後とほぼ同じであった。このようにステンレス鋼をマーキング材として形成した２次元データコードは、耐熱性に加え、耐酸性、耐アルカリ性を有する強固なマークである。後述する鉄鋼のマーキング材に比べ、ステンレスを使用したマークは、通常の液晶パネル、プラズマディスプレイパネルの製造プロセスで全く問題なく使用でき、高い信頼性のもとでコード認識が可能である。以上のような本発明によるマークは、マークである膜が鉄、クロム、ニッケルの複合酸化合物として存在すると考えている。

一方、マーキング材が鉄鋼の２次元データコードは、水酸化ナトリウム水溶液に浸しても読み取り正解率の変化はほとんどなかったが、塩酸に浸すと読み取り正解率は低下した。特に１０％塩酸に浸した場合、読み取り正解率は熱処理後から更に５０％以下に激減した。しかし、鉄鋼のマーキング材は酸性薬液を使用しないプロセスでは有効な方法である。

本実施例によれば、マーキング材を鉄鋼、ステンレス鋼とすることで耐薬品性のある信頼性の高いコードマークを供与できる。

また、本実施例に限らず、これから説明する各実施例においても、マーキング材として鉄鋼、ステンレス鋼を用いることで耐薬品性のある信頼性の高いコードマークを供与することができる。

（実施例２）

前述したように、２次元コード等の透過照明を使用して読み取られるマークは、マーク内で均一な膜厚を有する必要がある。図２はＹＡＧレーザを使って図１で示した第１工程、すなわちガラス板に膜を付着させているときのＹＡＧレーザのパワーの時間変化を示したものである。マーキング用のＹＡＧレーザは、一般に１～１０ｋＨｚのバルス照射され、各バルスのピークパワーが図２のような同じ値になったとき均一なマーキングが可能になる。ところが、ＹＡＧレーザは使

用する条件によって図3に示すようなパワー変動を起こすことがあった。このパワー変動の原因は、レーザのモード変動、レーザの励起源に使用するクリプトンアークランプの光量の変化、YAGロッドを冷却する冷却水の温度変化、パルスレーザを発生させるQスイッチドライバの不安定性、光学系の調整不良、あるいはマーキング開始点におけるファーストパルスキラーの制御方法の不具合等があげられる。最近では、レーザ性能はかなり良くなったが、それでも図2のような安定したパワーのレーザ発振を得るにはかなりの熟練が必要で、最低でも約±10%のパワー変動はYAGレーザにはあるという認識のもとで使用する必要があった。図3のようなパワー変動のあるレーザを使用して本実施例1（図1）で行なったマーキングを行なった場合、第1工程でガラス板上に形成されるマークはレーザパワー変動に伴って付着量が変わるためマークの膜厚が変化する。このようなマークを透過照明を使ったコードリーダで読み取ると、膜厚の不均一さが遮光性に反映され、コードが読めなくなることがあった。本実施例では、レーザ透過体であるガラス板の上に金属膜を形成したものをマーキング材として2次元データコードの読み取り認識性能を評価した。

図4は実施例2の構成とマーキング工程を示すものである。図4において、1aはガラス板1上に形成した金属膜、2は被マーキング材のガラス板、3aおよび3bはマーキング材と被マーキング材との間に間隔を設けるための板片である（図4（a））。本実施例では、約50μmの間隔を設けた。マーキング方法は、図4（b）のようにガラス板2を通してYAGレーザ等のレーザ光線LAを金属膜1aに走査しながら照射し、金属膜1aを蒸発させ、ガラス板2の特定の領域に膜Mを付着させるものである。続いて、図4（c）のようにガラス板2を図示していないZステージでガラス板1を離し、レーザ光線LAをスキャンさせ、かつ、レーザ光線LAの出射をQスイッチでコントロールしながら膜Mの所定の部分にレーザ光線LAを照射して膜を除去して所定の図形等を形成するものである。本実施例では7セル×7セルの2次元データコードを作成した

。

本実施例では、金属膜としてクロムを用い、ガラス板1にはソーダガラスを用いガラス板2には熔融石英ガラスを使用した。ガラス板2上に形成したマーキングした2次元データコードは、明瞭なコントラストを有するものであり、マーキング直後ではデータコードリーダ使用して容易に認識できた。

次に、図4(b)の工程で、レーザ励起源であるクリプトンアークランプの光量をマーキング途中に意識的に変動させて図3のようなレーザパワーの変動状態をつくり、2次元データコードを作製した。なお、この時のパワー変動率は最大でピークパワーの50%とした。このようにして形成した2次元データコードは、パワー変動を起こさせていない状態で形成した2次元データコードと同様にデータコードリーダを使用して容易に認識でき、遮光性の不均一性はなかった。又マーキング材をステンレスとしたときレーザパワーが50%変化すると、2次元データコードのマーク内で遮光性がばらつき、データコードリーダで読み取ることができなかった。このようにマーキング材をガラス板上の金属膜にすると、金属膜はバルク材に比べ熱容量が小さいため金属膜すべてが小さなレーザパワーで蒸発してガラス板上に形成される。したがって、レーザパワーの変動に対して影響を受けず、読み取り信頼度の高いコードマークを供与できる。なお、本実施例では、金属膜として0.1 μm 、0.2 μm 、0.3 μm 、0.5 μm 、0.7 μm 、1 μm 、2 μm 、3 μm 、5 μm および10 μm の膜厚のクロム膜を使用した。いずれも明瞭な2次元マークを形成できた。ただ、膜厚が3 μm 以上の場合、ガラス板1の上のうち、コード形成に使用していない部分のクロム膜がマーキング時に剥がれることがあり、実用的には膜厚2 μm 以下が望ましい。また、金属膜をステンレス鋼、鉄鋼にすれば、耐熱性と耐薬品性を兼ね備えた2次元データコードを供与できることは明らかである。また実施例1に記載されているマーキング材中の他の金属膜を使用してもよい。

本実施例では、ガラス板の上に金属膜をしたマーキング材を使用した。レー

ザ光線が透過すればガラス板以外のサファイヤ、石英等の無機材料を使用してもよい。また、本実施例では、レーザ光線にYAGレーザを使用したか、被マーキング材によっては炭素ガスレーザを使用してもよい。例えば、図4の構成、工程のマーキングにおいて、被マーキング材2をシリコンウエハにし、薄膜である1aを塗料やインクなどの有機物、Crや金などの金属、酸化鉄やSiO₂や窒化珪素などの無機材質とし、さらに薄膜1aの基材1をシリコンウエハとすればシリコンウエハと2の表面に塗料やインク、Crや金、酸化鉄やSiO₂や窒化珪素などがマーキングできる。本実施例では、マークに2次元データコードを使って認識性能を評価したが、コードは、微細なコードであるQRコードであるQRコード、ベリコード若しくは2次元バーコード、又はバーコードでもよい。

実施例1および2の実施例は、液晶パネル、プラズマディスプレイパネルへのマーキングを対象として実施したものである。しかし、本発明はこれらの用途に限定したものではなく、被マーキング材料がガラスであれば、例えば建築物の窓ガラス、自動車のフロントガラス、眼鏡や顕微鏡等の光学機器のレンズ等にも使用できる。

また、本実施例に限らず、他の各実施例においても、マーキング材を透明体又はレーザ透過体の表面に形成した薄膜とすることができる。

(実施例3)

図5は本発明の実施例3に係るマーキング方法の過程を断面図と平面図で示したものである。その過程はクロムからなる金属板1の上にガラス板2を合わせて重ねる(a)。続いて、YAGレーザ装置によってレーザ光線LAの焦点をガラス板2と合わさった金属板1の面1aに合わせてビーム径40μmの第1のレーザパワー(本実施例では45W又は45mJ/パルス以上)で範囲(図示の点線部分、2mm角)を50μmの間隔でビームスキャンする(b)。ガラス板2から金属板1を離すとガラス板1にはレーザ光線がスキャンされた範囲においてクロム薄膜MCが付着する(c)。さらに、ビーム径40μmの第2のレーザパワ

ーでガラス板2に付着させたクロム薄膜MCにレーザ光線LAを照射し所望の文字、図形又は記号になるように走査する(d)。この第2のレーザパワー(本実施例では11W又は11mJ/パルス以上)で照査されたクロム薄膜MCは除去され、文字、図形若しくは記号3が形成される。形成される前記文字、図形若しくは記号3はレーザ光線が照射され透過する部分になってもよいし、あるいはクロム薄膜MCが残るようにしても良い。

なお、本実施例では第2工程(図5(d))においてガラス板2から金属板1を離してマーキングしたが、レーザ光線の走査方法とレーザパワーを適当に選ぶことによって金属板1とガラス板2を接触させたままでもマーキングできる。そのマーキング方法は、レーザ光線をパルス照射しながら適当な速度で走査し、レーザパワーを5~10mJ/パルス程度にすると、第1工程で付着させたクロム薄膜はパルス状レーザ光線による瞬間的な加熱によって除去される。これによって、上記実施例と同様のマークを形成することができる。

本実施例3では実施例1と同様にレーザ光線のビーム径40 μ mの分解能を有する文字、図形若しくは記号3が形成できた。ただし、本実施例ではガラスと金属を密着させているのでガラス板2はクラックが発生したり割れてしまうことがあり実施例1のように金属板1とガラス板2の間に間隙を設けた方がよい。

(実施例4)

本実施例では、実施例1と同じ手順に従い材料にチタンを使用して図6のような2次元コードの作製した。以下、第1工程で使用する第1のレーザパワー、及び第2工程で使用する第2のレーザパワーをレーザ照射中にそれぞれ変えてマーキングした結果を示す。図6において、コードは横20、縦20合計400のセルから構成され、左辺と下辺とから構成されるし字パターン、並びに1つおきに白黒が繰り返される右辺及び上辺パターンは2次元コード読み込み装置がコードの位置を規定するためのパターンで、その内部にある横18、縦18合計324のセルが文字、数字、英字等の情報を記録できるセルである。すなわち、本実施

例の2次元コードでは324ビットの情報を記録できるものである。

2次元コードの作製手順は、第1工程でレーザー光線を50 μ mの間隔で図7の矢印で示すように走査する。続いて、第2工程で第2のレーザーパワー（本実施例では10W）で図8に示す口の字型のパターンになるようにレーザー光線を走査しながら照射して白地の正方形の各セルを形成し、合計400のセルに情報を書き込む。このようにして形成した2次元コードは第1のレーザーパワーを常に同じ（本実施例では30W）にして走査すると図7に示す左右辺（図7では拡大部分）に相当するレーザー光線照射の折り返し部分では、照射エネルギー密度が増すので蒸発する金属の量が増え、ガラス板に付着する金属等の量が増え膜厚が厚くなる。これによって、第2工程のガラス板上の膜を除去するとき膜厚が厚い部分では十分に除去できず斑が乗じるという課題があった。また、第2工程で形成するL字パターンは口の字のセルパターンを数珠つなぎにしなければならないので描画時間が長くなるという以上2つの欠点があった。

そこで、もう1つの実施例として、図7における第1工程では、レーザー光線が走査する線分8a、8bの第1のレーザーパワーが30Wで、線分9の第1のレーザーパワーが25Wでそれぞれ形成した。また、第2工程ではL字パターンに相当する部分は第2のレーザーパワーを20Wにして図9に示すように一本の線の一筆書きで形成した。その結果、第1工程では、膜厚のばらつきが±3%以内のほぼ均一な膜が形成できた。また、第2工程では、L字パターンの描画時間を1/5に短縮できた。なお、本実施例では第1工程及び第2工程をそれぞれ2つのレーザーパワーで2次元コードを描画したが、描画する文字、図形若しくは記号等のパターンによっては3つ以上にしてもよい。

以上のように、第1工程及び第2工程において第1若しくは第2又は第1と第2のレーザーパワーが2以上のレーザーパワーにすることによって斑のないマークを得ることが可能である。また、描画時間も短縮できるという利点がある。

（実施例5）

本実施例では実施例 1 と同じ手順に従いマーキング材にチタンを使用し、第 1 と第 2 のレーザパワーをパラメータとして図 6 に示す 2 次元コードを作製した。パラメータとして第 1 のレーザパワーは 20、30、40、50、60、70W にし、また第 2 のレーザパワーは 10、15、20、25、30W にしてマーキングを行った。図 10 は第 1 レーザパワーでレーザ光線を照射した時のガラス板に形成されるチタン化合物の膜厚を示したものである。また、表 3 は上記の各第 1 のレーザパワーで膜を形成した後、各第 2 のレーザパワーでレーザ光線を照射して 2 次元コードが作製できたか否かを示したものである。

【表 3】

第1のレーザパワー 第2のレーザパワー	20W	30W	40W	50W	60W	70W
10W	×	○	○	○	○	×
15W	×	○	○	○	○	×
20W	×	○	○	○	○	○
25W	×	○	○	○	○	○
30W	×	×	○	○	○	○

作製できたか否かは 2 次元コードリーダで作製したサンプルが読取可能か否かで判定した。表 3 中、○は読み取り可能、×は読み取りできなかったことを示す。

第 1 のレーザパワーが 20W では、ガラス板に膜がほとんど付着できないので読み取り可能な 2 次元コードは作製できなかった。また、第 1 のレーザパワーが 30W、第 2 のレーザパワーが 30W で作製した 2 次元コードは斑が多く、2 次元コードリーダでは読取ることができなかった。また、第 1 レーザパワーが 70W、第 2 のレーザパワーが 15W 以下では膜を完全に除去できず、2 次元コードリーダでは読取ることができなかった。以上の結果から、第 1 のレーザパワーが第 2 のレーザパワーよりも高いとき読み取り可能な 2 次元コードが作製できること

がわかった。

(実施例6)

本実施例では、別のマーキング方法について記す。図11はその工程を示すものである。その過程は、チタンからなる金属板1の上に厚さ100 μ mの板片6a、6bを配置してガラス板2を置き、金属板1とガラス板2の間に100 μ mの間隙をつくる(a)。YAGレーザ装置によってレーザ光線LAの焦点を金属板1にあわせて、第1のレーザパワー(本実施例では30W又は30mJ/パルス以上)で所望の範囲(2mm角)を50 μ mの間隔でビームスキャンする。これによって、レーザ光線LAが照射された金属板1上では金属が加熱され熔融し、その一部は蒸発、イオン化またはプラズマ化する。蒸発、イオン化又はプラズマ化した金属は金属板1とガラス板2との間隙内に存在するガス成分と化学反応して一酸化チタン、三酸化二チタンを生成し、ガラス板2の面2aに付着する。以上の第1の工程でガラス板2には、2mm角の領域に膜厚0.2 μ mの黒色の膜Mが形成される(b)。続いて、第2の工程(c)では、ガラス板2を金属板1から離し、前記第1の工程で形成されたガラス板2の面2a上の膜Mに第2のレーザパワー(本実施例では10W又は10mJ/パルス未満)でレーザ光線を照射し所定の文字、図形若しくは記号になるように走査する。この時、レーザ光線は(b)とは逆の方向から照射する。膜Mにレーザ光線が照射されると、膜Mを形成している一酸化チタン、三酸化二チタンからなる膜はガラス板2の面2aから除去される。以上の工程で明瞭なコントラストを有する文字、図形若しくは記号3がマーキングされる。

本実施例に使用したレーザ光線のビーム径は40 μ mで、実施例ではこのビーム径の分解能を有する図形を描画できた。なお、ビーム径40 μ mのレーザ光線を使用して従来技術でマーキングした場合、図形の分解能は50 μ m以上であった。すなわち、本実施例によれば、レーザ光線のビーム径と同等の分解能を有する微小なマークを形成できる。なお、本実施例では、第1工程で使用するレーザ

と第2工程で使用するレーザでは独立した2つのレーザを使用した。第1工程と第2工程との間の工程にガラス板2を180°反転さる工程を設ければ、1つのレーザ源によって本実施例と同様のマーキングが可能となる。

(実施例7)

本実施例は、もう1つのマーキング方法について説明する。図12はその工程を示すものである。その過程は、チタンからなる金属板1の上に厚さ100 μ mの板片6a、6bを配置してガラス板2を置き、金属板1とガラス板2の間に100 μ mの間隙をつくる(a)。YAGレーザ装置によってレーザ光線LAの焦点を金属板1にあわせて、第1のレーザパワー(本実施例では30W又は30mJ/パルス以上)で所望の範囲(2mm角)を50 μ mの間隔でビームスキャンする。これによって、レーザ光線LAが照射された金属板1上では金属が加熱され熔融し、その一部は蒸発、イオン化またはプラズマ化する。蒸発、イオン化又はプラズマ化した金属は金属板1とガラス板2との間隙内に存在するガス成分と化学反応して一酸化チタン、三酸化二チタンを生成し、ガラス板2の面2aに付着する。以上の第1の工程でガラス板2には、2mm角の領域に膜厚0.2 μ mの黒色の膜Mが形成される(b)。続いて、第2の工程(c)では、前記第1の工程で形成されたガラス板2の面2a上の膜Mに第2のレーザパワー(本実施例では0.1W又は0.1mJ/パルス未満)でレーザ光線を照射し所定の文字、図形若しくは記号になるように走査する。この時、レーザ光線を所定の場所に1~2秒滞在するようにステップ状に走査する。膜Mにレーザ光線が照射されると、膜Mを形成している一酸化チタン、三酸化二チタンからなる膜はレーザ光線のエネルギーを吸収して局所的に加熱され、二酸化チタンMOに変化する。二酸化チタンに変化した部分は透明になるので結果的に実施例1で行ったマーキングと同様なマーキングを行うことができる。ここで、二酸化チタンに変化し透明化したことを変質という。以上の工程で明瞭なコントラストを有する文字、図形若しくは記号3がマーキングされる(d)。

本実施例に使用したレーザ光線のビーム径は $40\text{ }\mu\text{m}$ で、実施例ではこのビーム径の分解能を有する図形を描画できた。なお、ビーム径 $40\text{ }\mu\text{m}$ のレーザ光線を使用して従来技術でマーキングした場合、図形の分解能は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上であった。すなわち、本実施例によれば、レーザ光線のビーム径と同等の分解能を有する微小なマークを形成できる。なお、本実施例では、チタンを使用したか、チタンを含む合金、金属化合物、複合物であっても良い。また、熱によって、第1工程で形成した膜Mが熱によって変色する材料を用いれば本実施例と同様な結果が得られることは明らかである。別の試験で実施した結果、第1工程でガラスに黒色の酸化銀を付着させ、第2工程でレーザ光線を照射し、第1工程で付着している酸化銀を還元して金属銀として光沢のある白色に変色することができた。

(実施例8)

図13は本発明のマーキング方法の過程を斜視図と断面図で示したものである。その過程は、チタンからなる金属板1の上に厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の板片6a、6bを配置してガラス板2を置き(a)、金属板1とガラス板2の間に $100\text{ }\mu\text{m}$ の間隙をつくる。続いて、YAGレーザ装置によってレーザ光線LAの焦点を金属板1にあわせて、所定のレーザ照射条件の下で所望の文字、図形、記号になるように所定の速度で金属板1上をスキャンする(b)。レーザ光線LAが照射された金属板1上では金属が加熱され熔融し、その一部は蒸発、イオン化またはプラズマ化する。蒸発、イオン化又はプラズマ化した金属は、金属板1とガラス板2との間隙内に存在するガス成分と化学反応させ、ガラス板1面にはほぼ黒色の膜Mを形成するものである(c)。膜MをX線光電子分光法によって分析の結果、多量の Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 、 O^{2-} が確認でき、又、若干の N^{3-} も検出することができた。よって、ガラス板上に形成されたマークは大部分が一酸化チタン、三酸化二チタンで、これらに加え少量の窒化チタンが存在しているものと推測できる。

図14はマーキング後のガラス表面の形状を表面粗さ計で計測した結果である。ガラス表面のマーキング部は約 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の付着物があることが確認できた。

本実施例のマーキングによれば、ガラス板 2 は金属板 1 と密着していないので、金属がレーザー光線の照射によって溶融しても直接ガラス板 2 の面に触れることがないのでガラス板 2 にクラックが発生したり、最悪割れてしまうことな全くない。また、ガラス板 2 に窪みを形成していないので、ガラス板の曲げに対する強度の低下は全くない。しかも、黒色のマークであるため、目視し易く、かつ、バーコードリーダ等の読み取り機器を使ってコード認識することが可能である。なお、本実施例ではガラス板を使用したか、レーザー光線を透過させる透明体、半透明体でも同様の効果が得られることは明らかである。

なお、本実施例では明瞭な四角形のマークをガラス板上に形成することができるので、実施例 1、3、6 並びに 7 の第 1 工程に本実施例を適用し膜 M を形成することが可能である。

(実施例 9)

前実施例で金属板にチタンを使用したか、本実施例ではチタン-ニオブ合金、チタン-ジルコニウム合金、一酸化チタン、水素化チタン、チタン-一酸化チタン複合物を使用して同様にガラス板にマーキングを行った。表 4 は上記の各材料を使用してマーキングした後の色、X線光電子分光分析によって得られたマーク部のチタン原子の価数、X線回折結果から同定されるチタン化合物を示したものである。

【表 4】

材 料	マーキングの色	チタンの価数	同定されるチタン化合物
チタン-ニオブ合金	灰黒色	Ti^{2+}, Ti^{3+}	TiO Ti ₂ O ₃
チタン -ジルコニウム合金	淡黒色	Ti^{3+}, Ti^{2+}	Ti ₂ O ₃ TiO
一酸化チタン	紫黒色	Ti^{3+}	Ti ₂ O ₃
水素化チタン	黒 色	Ti^{2+}	TiO
チタン -一酸化チタン	黒 色	Ti^{3+}	TiN Ti ₂ O ₃

その結果、チタン-ニオブ合金、チタン-ジルコニウム合金を使用してマーキングしたときには一酸化チタンと三酸化二チタンが、一酸化チタンを使用してマーキングしたときには三酸化二チタンが、水素化チタンを使用してマーキングしたときには一酸化チタンが、チタン-一酸化チタン複合物を使用してマーキングしたときには多量の三酸化二チタンと若干量の一酸化チタンがそれぞれ検出された。マーキングの色は、それぞれチタン-ニオブ合金を使用してマーキングしたときには灰黒色、チタン-ジルコニウム合金を使用してマーキングしたときには淡黒色、一酸化チタンを使用してマーキングしたときには紫黒色、水素化チタンを使用してマーキングしたときには黒色、チタン-一酸化チタン複合物を使用してマーキングしたときには黒色であった。上記の各材料を使用したマークの目視認識ではどれも十分なコントラストを有する。また、上記のマーキング条件でバーコードを作製し、バーコードリーダを使ってコード認識を行った場合、チタン-ジルコニウム合金を除きどれも読み取り可能であることがわかった。

よって、本実施例からチタンを含む材料を使うことによって従来技術では困難であった十分認識しやすいマークを供与できることがわかった。しかも、表面形状測定の結果、ガラス面に窪み等の傷がないので曲げ応力に対しても十分耐えるマークを供与できる。

(実施例 10)

本実施例では、図 15 に示す装置を用いて所定の酸素分圧下においてマーキングを行った。図において、7 はステンレス製のチャンバ壁、8 はステンレス製のチャンバ台、9 はガス導入口、10 はレーザー光線をチャンバ内に通す石英ガラスの窓、11 はチャンバ内の酸素濃度を測定するジルコニアガスセンサ、12 はガス排気口、13 はオリング、14 はチャンバ内の圧力を測定する圧力計、15 は酸素ガスポンペ、16 はキャリアガスであるアルゴンガスポンペ、17 はバルブ、18 はガス流量コントローラ、19 はマーキング室 19 である。ガラス板 2 はチタン板 1 上に厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の板片 6a、6b によって間隙をつくって合わせて置き、所定のガス圧の下でレーザー光線をバーコード図形及び文字になるように走査しながら照射した。まず、ガス種の種類として酸素ガスを選び、アルゴンをキャリアガスとして酸素分圧を 1、2、5、10、20、40、80、160、380、760、1140、1520 torr にしてマーキングをおこなった。マーキングした後、酸素分圧が 1 torr ではマークは金属光沢を有し、また、X 線光電子分光法の結果からは検出された原子はチタンだけで酸素はほとんど検出されなかった。すなわち、酸素分圧が 1 torr ではレーザー光線 LA によって蒸発したチタンは金属状態でガラス板 2 に付着しているものと考えられる。酸素分圧が 2 torr ではマークはやや金属光沢を有する黒色になり、また、X 線光電子分光法の結果から Ti^{2+} と O^{2-} が検出できた。すなわち、酸素分圧が 2 torr ではレーザー光線によって蒸発したチタンは一部が反応して TiO になり、チタン金属と混在しているものと推測できる。酸素分圧が 5～760 torr ではマークは黒色となり、また、X 線光電子分光法の結果から Ti^{3+} 、 Ti^{2+} と O^{2-}

が検出できた。すなわち、酸素分圧が5～760 torrではレーザ光線によって蒸発したチタンは反応して TiO 、 Ti_2O_3 になり混在しているものと推測できる。酸素分圧が1140 torr以上ではマークは白色となり、また、X線光電子分光法の結果から Ti^{4+} と O^{2-} が検出できた。すなわち、酸素分圧が1140 torr以上ではレーザ光線によって蒸発したチタンは反応して TiO_2 として存在しているものと推測できる。

以上、本実施例によれば酸素分圧が5～760 torrで、目視認識可能なコントラストを有するマークを供与できる。また、バーコード図形では、バーコード読み取り装置で読み取りエラーなく明瞭なマークを供与できることが分かった。なお、本実施例ではチタン原子を含む合金及び化合物のほか、銀、金、コバルト、クロム、銅、鉄、マンガン、モリブデン、ニオブ、ニッケル、鉛、パラジウム、白金、ルテニウム、シリコン、スズ、バナジウム、タングステン、亜鉛及びジルコニウムの金属、 $Ni-Co$ 及び $Cu-Ni$ の合金、 Nb_3Sn の金属間化合物、 Fe_3O_4 の金属化合物、並びに $CrO-Co_2O_3$ 及び Fe_2O_3-MgO の複合物を使用して同様にマーキングを行った。その結果、銀、コバルト、クロム、銅、マンガン、ニオブ、ニッケル、パラジウム、白金、ルテニウム、バナジウム、 $Ni-Co$ 、 $Cu-Ni$ 、 Nb_3Sn 、 Fe_3O_4 、 $CrO-Co_2O_3$ 、 Fe_2O_3-MgO を使用してマーキングしたときにはほぼ黒色のマークをガラス面にマーキングできた。その他、金を使用したときには光沢を有する赤色、鉄及びタングステンを使用したときに暗褐色、モリブデンを使用したときには灰色、鉛を使用したときには赤黄色、スズを使用したときには青色のマークをそれぞれガラス板上に形成できた。しかし、シリコン、亜鉛、ジルコニウムを使用したときには白色のマークとなった。すなわち、本実施例によればレーザ光線の照射によって蒸発する物質が酸素と反応して有色の反応生成物を形成できれば認識しやすいマークを形成できる。しかも、表面形状測定の結果、ガラス面に窪み等の傷がないので曲げ応力に対しても十分耐えうるマークを供与できる。

なお、本実施例で使用して有効な効果があったマーキング材、すなわち、金、銀、コバルト、クロム、銅、マンガン、ニオブ、ニッケル、鉛、バリウム、白金、ルテニウム、シリコン、スズ、バナジウム及びタングステンの金属、Ni-Co及びCu-Niの合金、Nb₃Snの金属間化合物、Fe₃O₄の金属化合物、並びにCrO-CO₂O₃及びFe₂O₃-MgOの複合物を実施例1、3、6並びに7の第1工程に適用して膜Mを形成することが可能である。

(実施例11)

実施例11では反応ガスに酸素を使用した。本実施例では反応ガスに窒素を使用してマーキングの検討を行った。使用したマーキング装置は、ほぼ実施例10で使用了のものと同様な構成である。図15において、酸素ガスボンベ15に代えて反応ガスである窒素ガスのボンベ、また、ガスセンサ11として窒素ガスの濃度を測定するガスクロマトグラフィを用いる。ガラス板1はチタン、クロム、ニオブ又はタンタルの金属板2上に厚さ100μmの板片6a、6bによって間隙をつくって合わせて置き、窒素分圧1、2、5、10、20、40、80、160、380、760、1140、1520 torrの下でレーザー光線をバーコード図形及び文字になるように走査しながら照射した。その結果、窒素分圧が380 torr以上で、チタンは光沢のある青銅色、クロムは茶色、ニオブ及びタンタルは黒色のマークとなった。すなわち、反応ガスが酸素のみならず窒素でも目視認識可能なコントラストを有するマークを供与できる。

また、バーコード図形では、バーコード読み取り装置を使って読み取りエラーのない明瞭なマークを供与できることが分かった。しかも、表面形状測定の結果、ガラス面に窪み等の傷がないので曲げ応力に対しても十分耐えうるマークを供与できる。

なお、本実施例で有効であったマーキング材、すなわち、チタン、クロム、ニオブ並びにタンタルを実施例1、3、6並びに7の第1工程に適用して膜Mを形成することが可能である。

(実施例 1 2)

本実施例では、図 1 5 に示す装置を使い、酸素分圧を 1 5 2 t o r r の下でガラス板 1 とチタン金属板 2 との間隙を 1、2、3、5、1 0、2 0、3 0、5 0、1 0 0、1 5 0、1 9 0、2 0 0 及び 3 0 0 μm に保持してマーキングを試みた。その結果、間隙が 1 μm ではマークは金属光沢であり、間隙が 2 μm ではマークは金属光沢を有する黒色で、間隙が 3 ~ 1 9 0 μm ではマークは黒色で、間隙が 2 0 0 μm ではマークは乳白色であった。すなわち、間隙が狭いときには金属は酸化されずにそのままの状態ガラス板 1 の面に付着し、間隙が 2 ~ 1 9 0 μm の間では蒸発したチタンは酸化反応し TiO 、 Ti_2O_3 を形成してガラス板 1 の面に付着し、間隙が広いときには従来技術にあるようにガラス面にくぼみが形成されマーキング部は光の散乱によって乳白色になる。

以上、本実施例から間隙が 2 μm から 2 0 0 μm 未満の間で明瞭なマークを形成できる。なお、チタン以外にいくつかの金属で間隙を変えてマーキングを試みたが、ほぼ同様の間隙で明瞭なマークを得ることができた。しかも、表面形状測定の結果、ガラス面に窪み等の傷がないので曲げ応力に対しても十分耐えうるマークを供与できる。また、上記で述べたように間隙が 1 μm ではチタンが金属状態でガラス板面に付着するが、間隙があるため直接金属板とガラス板が触れることがないのでガラス板に熱的な衝撃が加わることなくマーキングできる。これによって従来技術（特開平 6 - 0 0 8 6 3 4 号公報）の課題であったマーキング後、ガラス面にクラックの発生することやガラス板が割れることがなくなった。

(実施例 1 3)

本実施例では、ガラス板にコーティングされたインジウム-スズ複合酸化膜（以下、ITO 膜）に所定のレーザーパワー（本実施例では、0. 0 8 W 以下）でレーザー光線を照射し、特定の文字になるようにレーザー光線を走査してマーキングを試みた。レーザーパワー 0. 0 2 ~ 0. 0 8 W のレーザー光線で照射された部分の ITO 膜は、肉眼ではほとんど変化が見られなかった。しかし、波長 7 0 0 ~ 8 0

0 nmの光を透過するバンドパスフィルタを通してレーザー光線が照射された部分のITO膜を見ると光の反射光は著しく減少し、照射された部分と照射されていない部分とは明瞭なコントラストで識別できることがわかった。すなわち、レーザー光線が照射された部分は光が透過して黒部となり、レーザー光線が照射されていない部分は光が反射して白部となって明瞭なコントラストを有するマークを得ることができた。実施例では、反射光によって文字を認識したが透過光でも同様に認識できた。透過光認識では、レーザー光線が照射された部分は光が透過して白部となり、レーザー光線が照射されていない部分は光が反射して黒部となって明瞭なコントラストを有するマークを得ることができた。したがって、レーザー光線の照射によってガラス板上の膜の反射率又は透過率が変化すれば認識可能なマークを得ることができる。本実施例では、ガラス板の上のITO膜にレーザー光線を照射して膜の反射率又は透過率をさせたが、ITO膜以外の金属、合金若しくは金属化合物又はこれらの複合物の膜を使用してレーザー光線の照射によって膜の反射率又は透過率を変化させることができれば同様の効果を得ることができることは明らかである。また、本実施例を実施例1の第2工程に適用することで明瞭なコントラストを有するマークを得ることができた。

請求の範囲

1. 透明体又はレーザー光線透過体からなる被マーキング材と、マーキング材とを用い、前記被マーキング材の面と前記マーキング材の面とを所望の間隙を設けて合わせ、前記被マーキング材を通してレーザー光線を走査しながら前記マーキング材に第1のレーザーパワーで照射して、前記マーキング材を蒸発させ前記被マーキング材の所定の部分に前記マーキング材からなる付着物を付着させる第1工程と

、
前記被マーキング材の面に付着させた付着物に前記レーザー光線を第2のレーザーパワーで照射して前記付着物を除去または変質させる第2工程とによって、

被マーキング材に文字、図形若しくは記号のパターンを形成することを特徴とするマーキング方法。

2. 前記第1のレーザーパワーが前記第2のレーザーパワーよりも単位面積当りにおいて大きいことを特徴とする請求項1記載のマーキング方法。

3. 前記第2工程において、前記レーザー光線が前記被マーキング材を通さずに前記付着物に直接照射されることを特徴とする請求項1記載のマーキング方法。

4. 前記第2のレーザーパワーを照射して前記付着物を変質させる方法が、前記付着物を加熱し変色または透明にすることを特徴とする請求項1記載のマーキング方法。

5. 透明体又はレーザー光線透過体から成る被マーキング材と、マーキング材とを用い、前記被マーキング材の面と前記マーキング材の面とを所望の間隙を設けて合わせ、前記被マーキング材を通してレーザー光線を走査しながら前記マーキング材に照射し、前記マーキング材を蒸発させ前記被マーキング材の所定の部分に前記マーキング材からなる付着物を付着させ前記被マーキング材に文字、図形若しくは記号のパターンを形成するマーキング方法において、

前記レーザー光線に照射された前記マーキング材を蒸発させて前記間隙に存在するガスと蒸発した前記マーキング材とを反応させ反応生成物を前記被マーキング

材の面に付着させることを特徴とするマーキング方法。

6. 前記間隙に存在するガスが酸素、窒素のうちの少なくとも1つを含有することを特徴とする請求項5記載のマーキング方法。

7. 前記間隙が2 μm 以上であって200 μm 未満であることを特徴とする請求項1又は5のいずれか1項に記載のマーキング方法。

8. 透明体又はレーザー光線透過体から成る被マーキング材と、マーキング材を用い、前記被マーキング材の面と前記マーキング材の面とを所望の間隙を設けて合わせ、前記被マーキング材を通してレーザー光線を走査しながら前記マーキング材に照射し、前記マーキング材を蒸発させ前記被マーキング材の所定の部分に前記マーキング材からなる付着物を付着させ前記被マーキング材に文字、図形若しくは記号のパターンを形成するマーキング方法において、

マーキング材からなる付着物の光の透過率又は反射率をレーザー光線の照射によって変化させ、文字、図形若しくは記号のパターンを形成することを特徴とするマーキング方法。

9. 請求項1、5、8のいずれか1項に記載のマーキング方法における前記マーキング材が金属、合金、金属間化合物若しくは金属化合物又は前記金属、合金、金属間化合物若しくは金属化合物を少なくとも1つ含む複合物であることをことを特徴とするマーキング材。

10. 請求項9記載の前記マーキング材が透明体又はレーザー透過体の表面に形成された薄膜であり、その膜厚が、10 μm 以下、好ましくは0.1 μm から2 μm であることを特徴とするマーキング材。

11. 請求項1または5記載のマーキング方法における前記マーキング材が、鉄鋼又はステンレス鋼であることを特徴とするマーキング材。

12. 請求項1または5記載のマーキング方法における前記マーキング材が、マルテンサイト系若しくはフェライト系ステンレス鋼、又は低炭素鋼好ましくは炭素量0.25%以下の鉄鋼であることを特徴とするマーキング材。

13. 前記マーキング材が透明体又はレーザ透過体の表面に形成された薄膜であることを特徴とする請求項11乃至12のいずれか1項に記載のマーキング材。

14. 請求項13記載の前記薄膜の膜厚が、 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ から $2\mu\text{m}$ であることを特徴とするマーキング材。

15. 請求項9乃至14のいずれか1項に記載のマーキング材が、QRコード、データコード、ベリコード、若しくは2次元コード、又はバーコードであるパターンを形成するものであることを特徴とするマーキング材。

Fig. 1 (a)

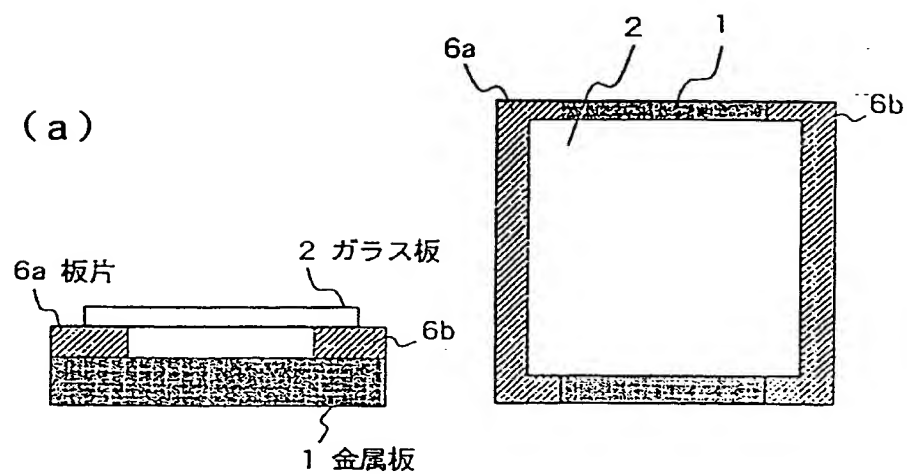


Fig. 1 (b)

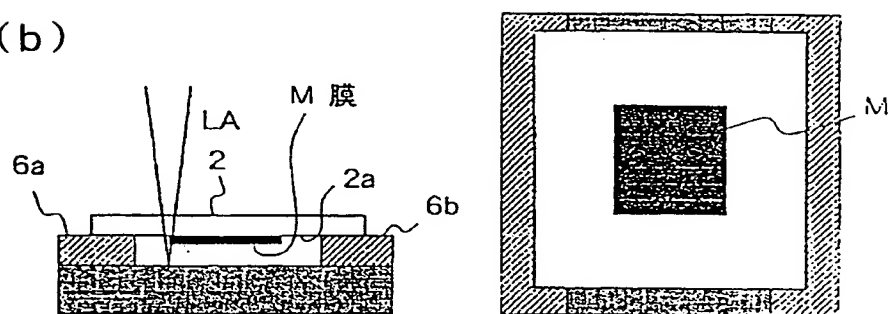
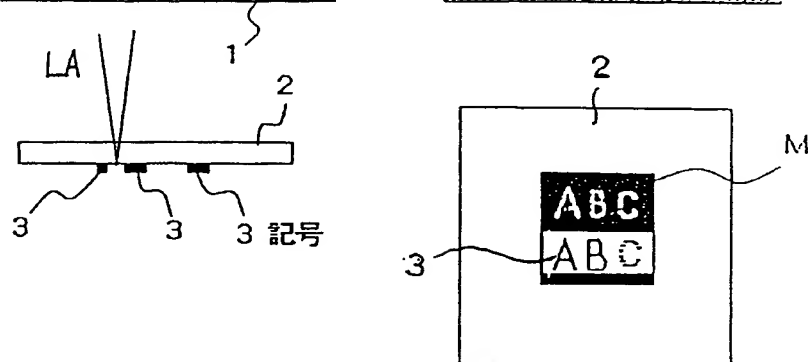


Fig. 1 (c)



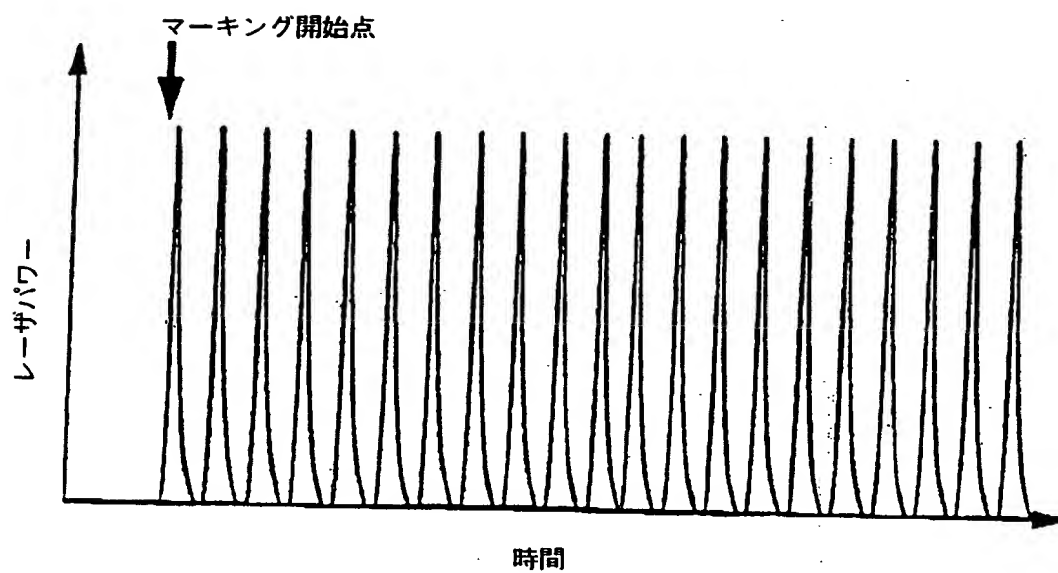


Fig. 2

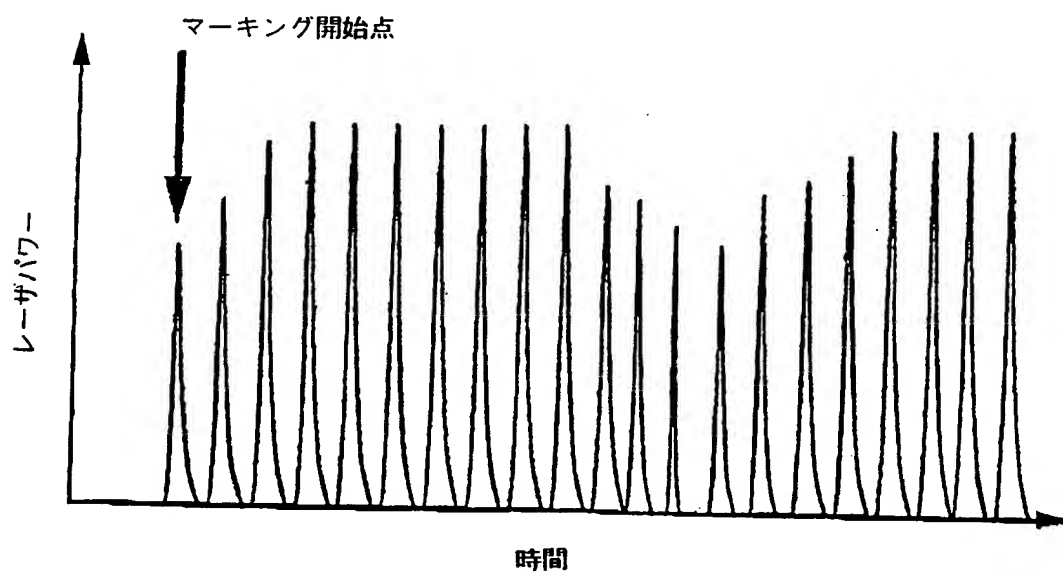


Fig. 3

Fig. 4 (a)

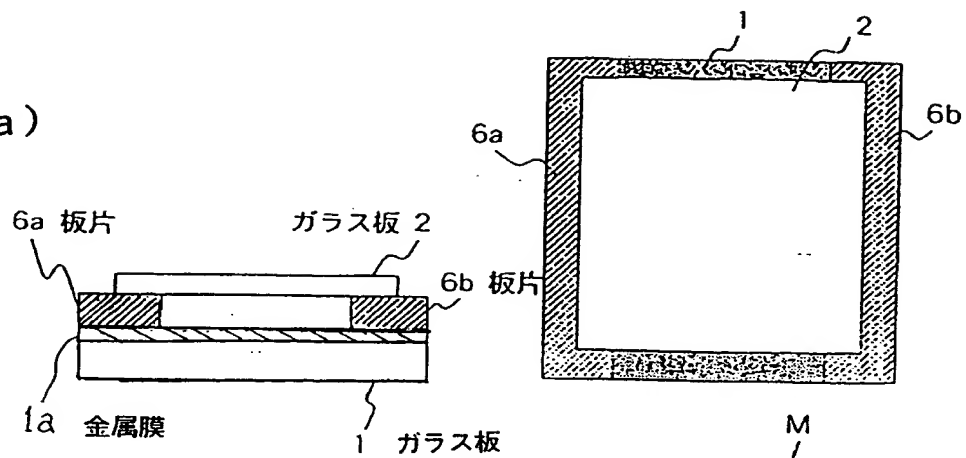


Fig. 4 (b)

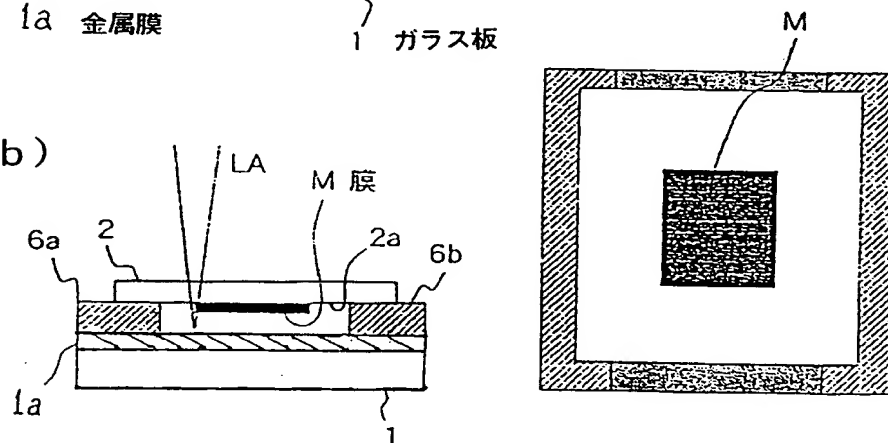


Fig. 4 (c)

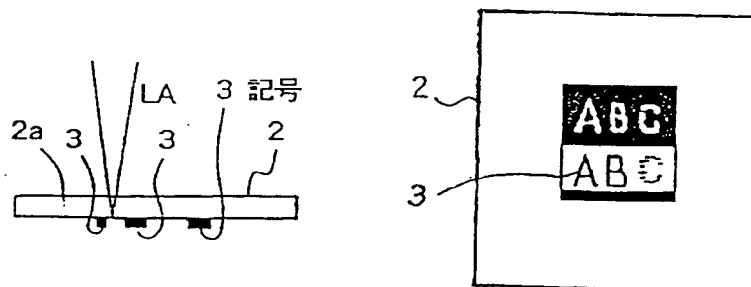




Fig. 5 (a)

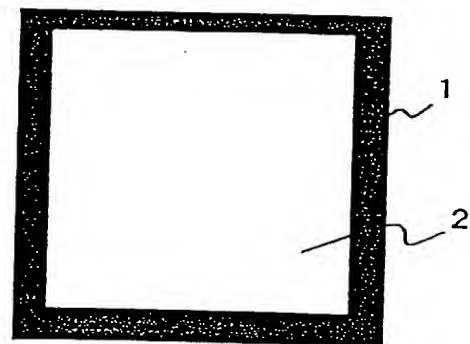
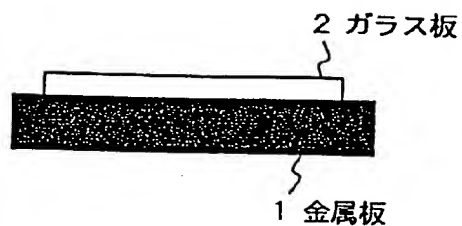


Fig. 5 (b)

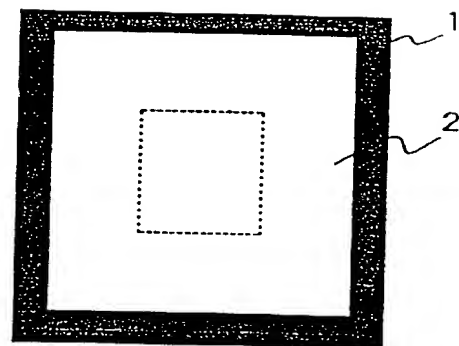
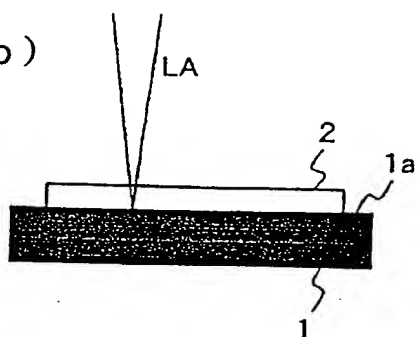


Fig. 5 (c)

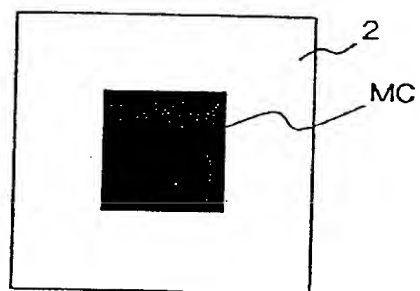
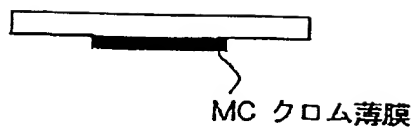


Fig. 5 (d)

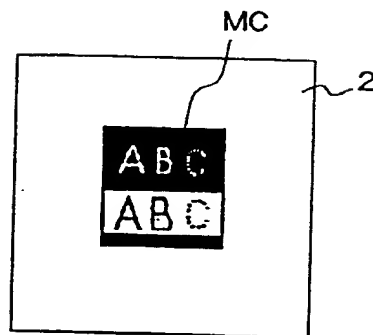
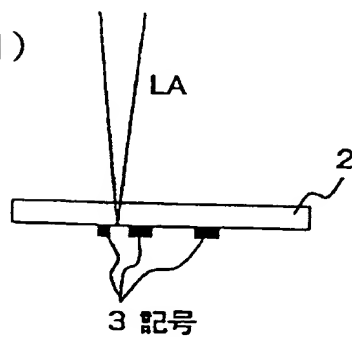


Fig. 6

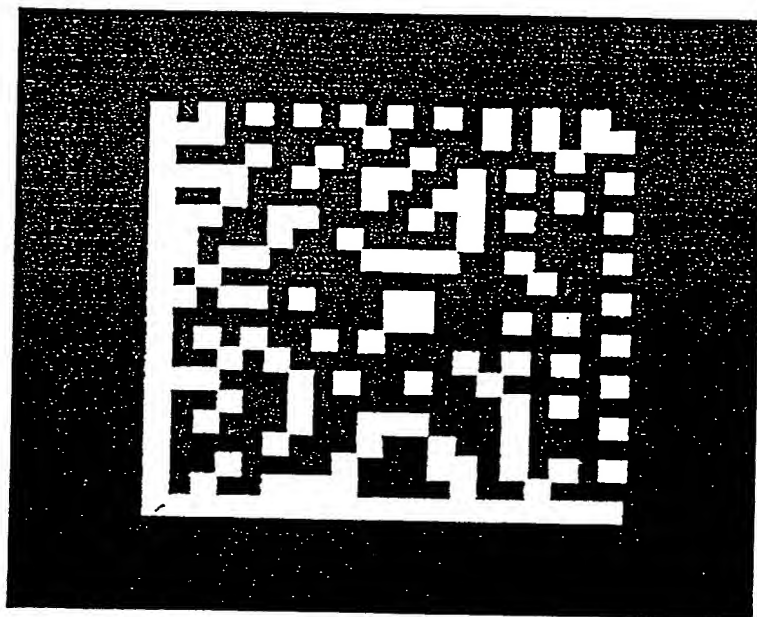


Fig. 7

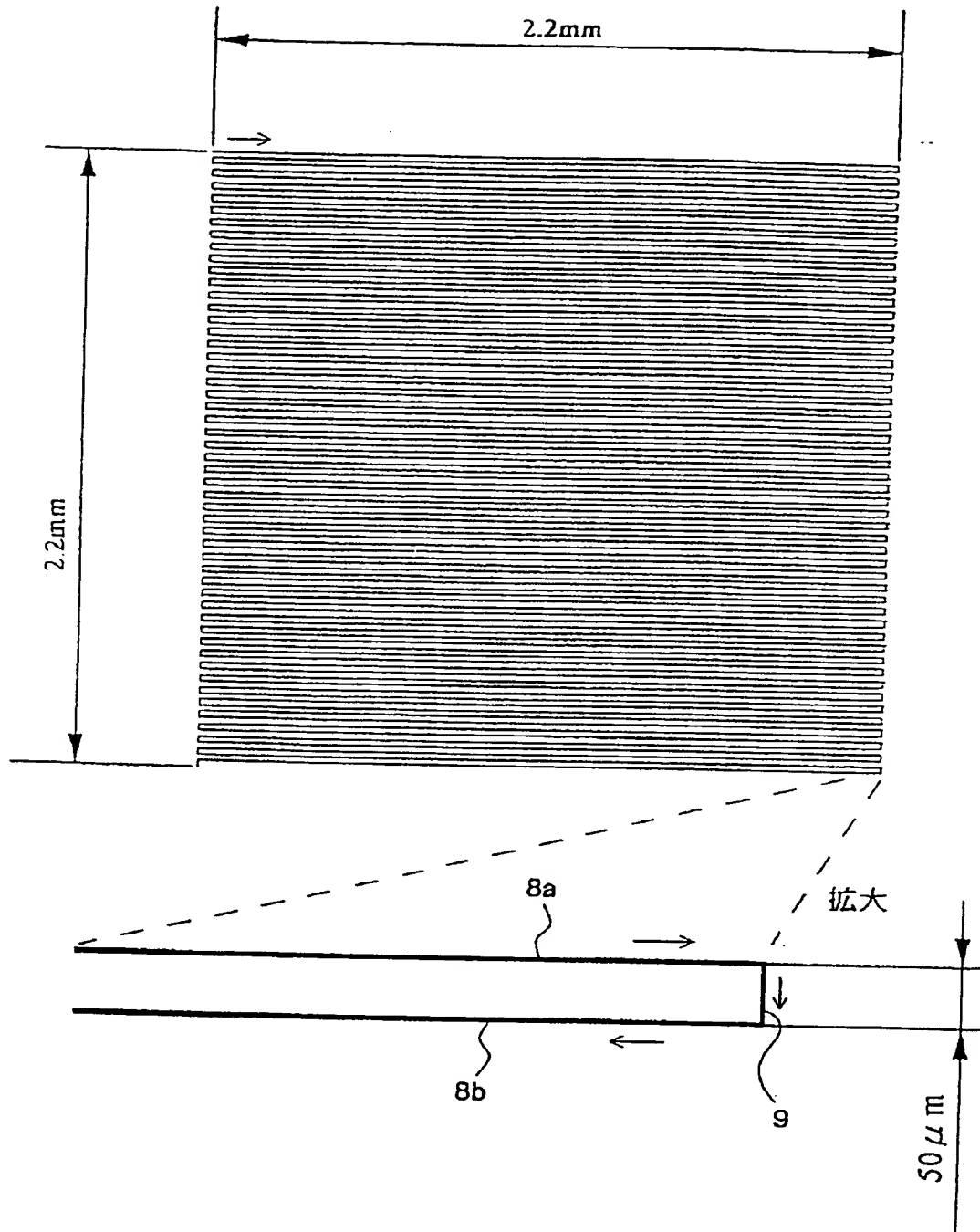


Fig. 8

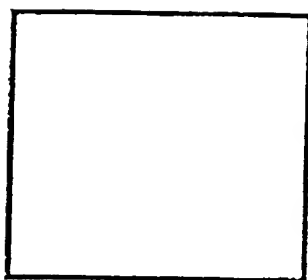
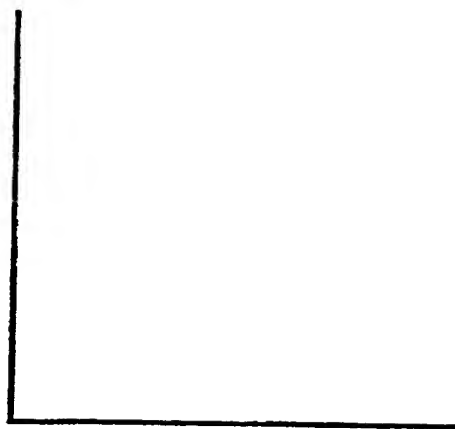


Fig. 9



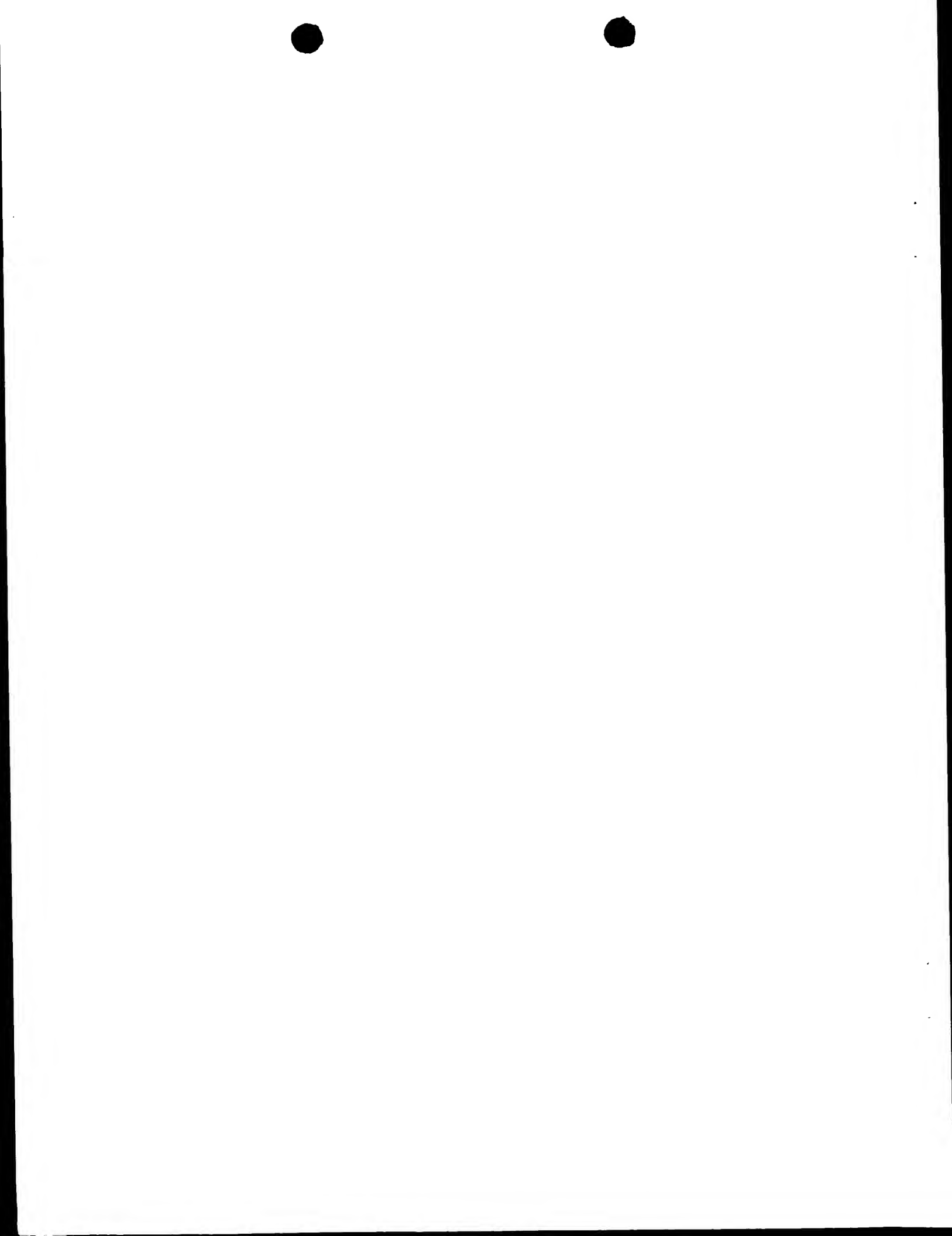


Fig. 10

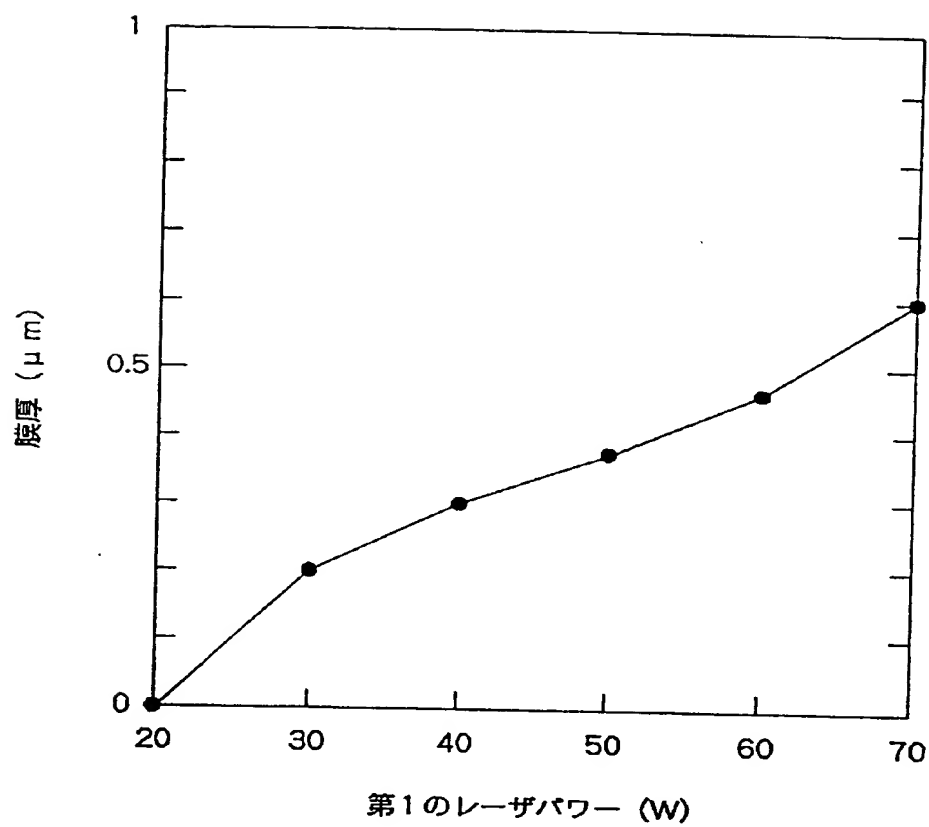


Fig. 11 (a)

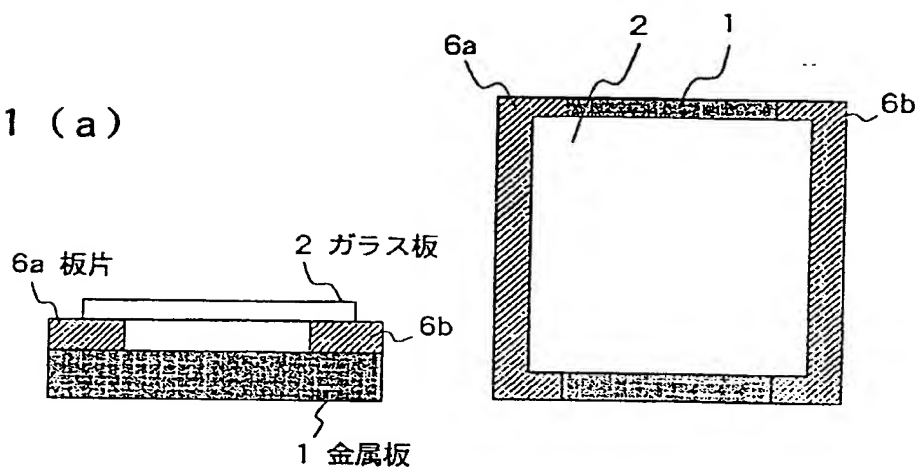


Fig. 11 (b)

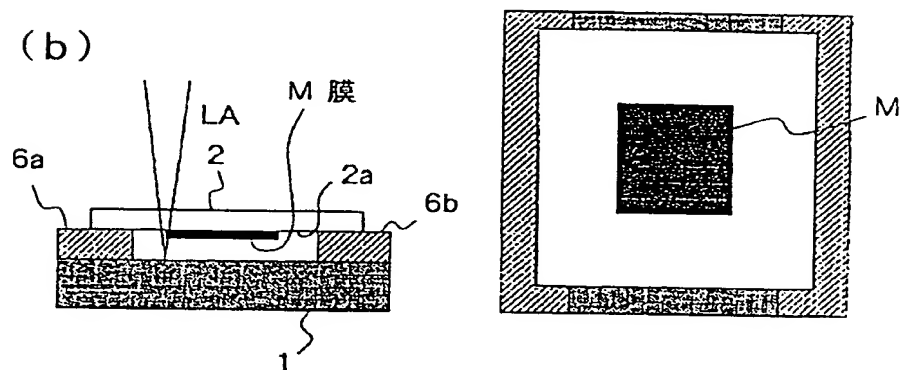


Fig. 11 (c)

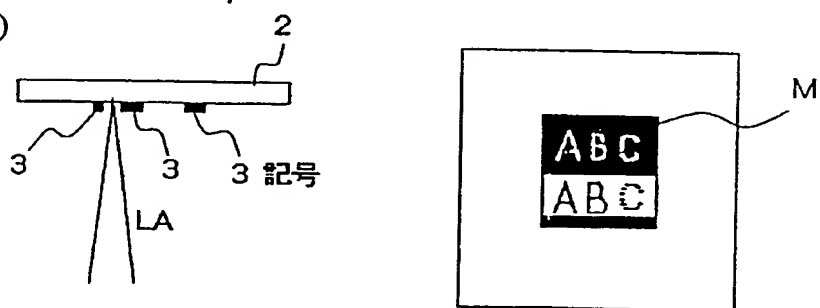


Fig. 12 (a)

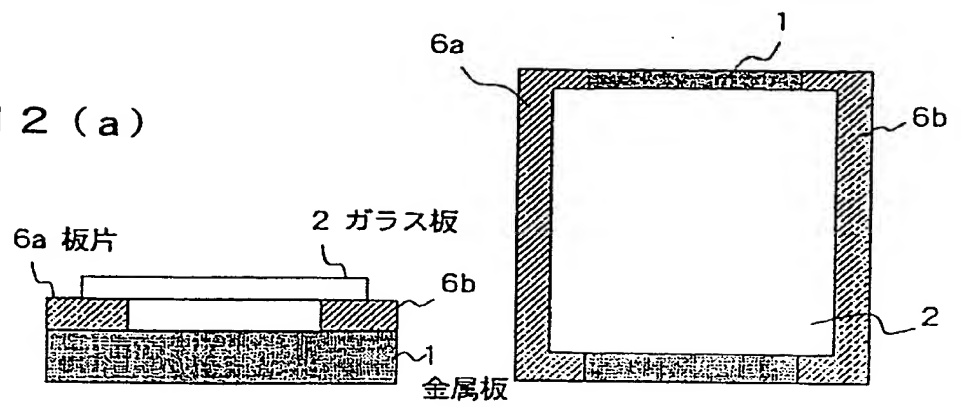


Fig. 12 (b)

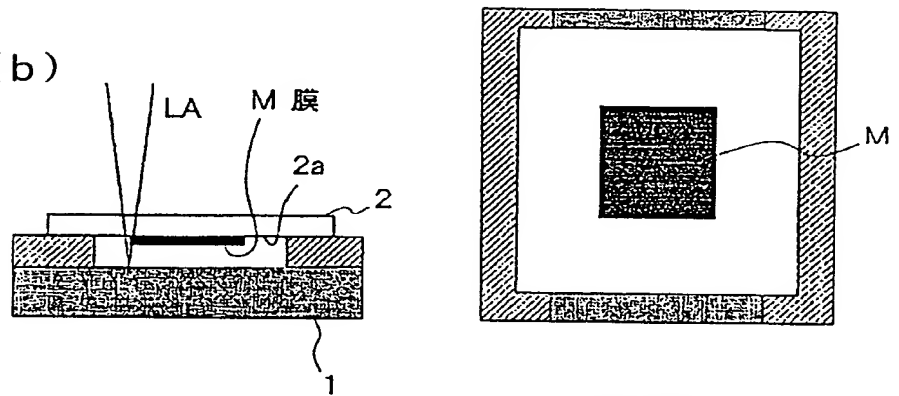


Fig. 12 (c)

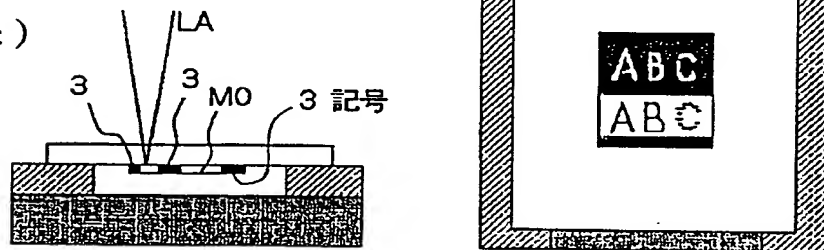


Fig. 12 (d)

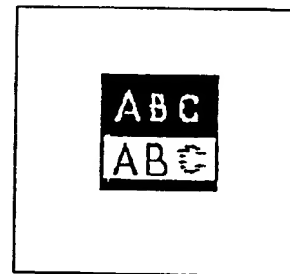


Fig. 13 (a)

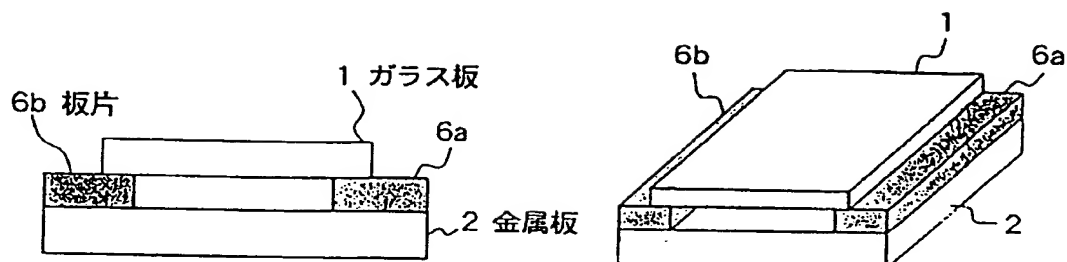


Fig. 13 (b)

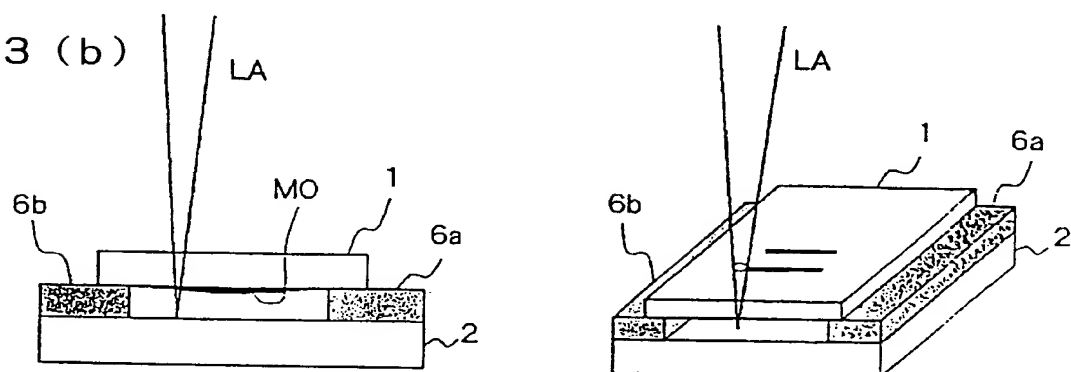


Fig. 13 (c)

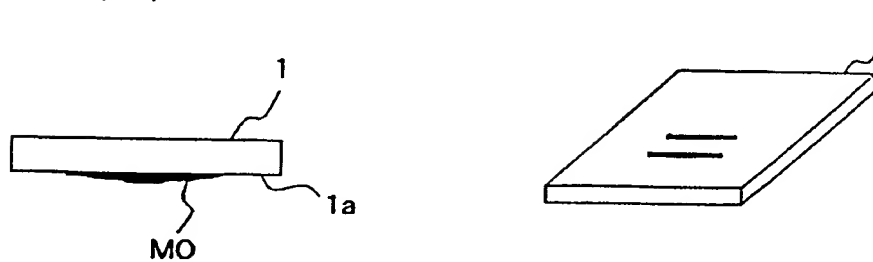


Fig. 14

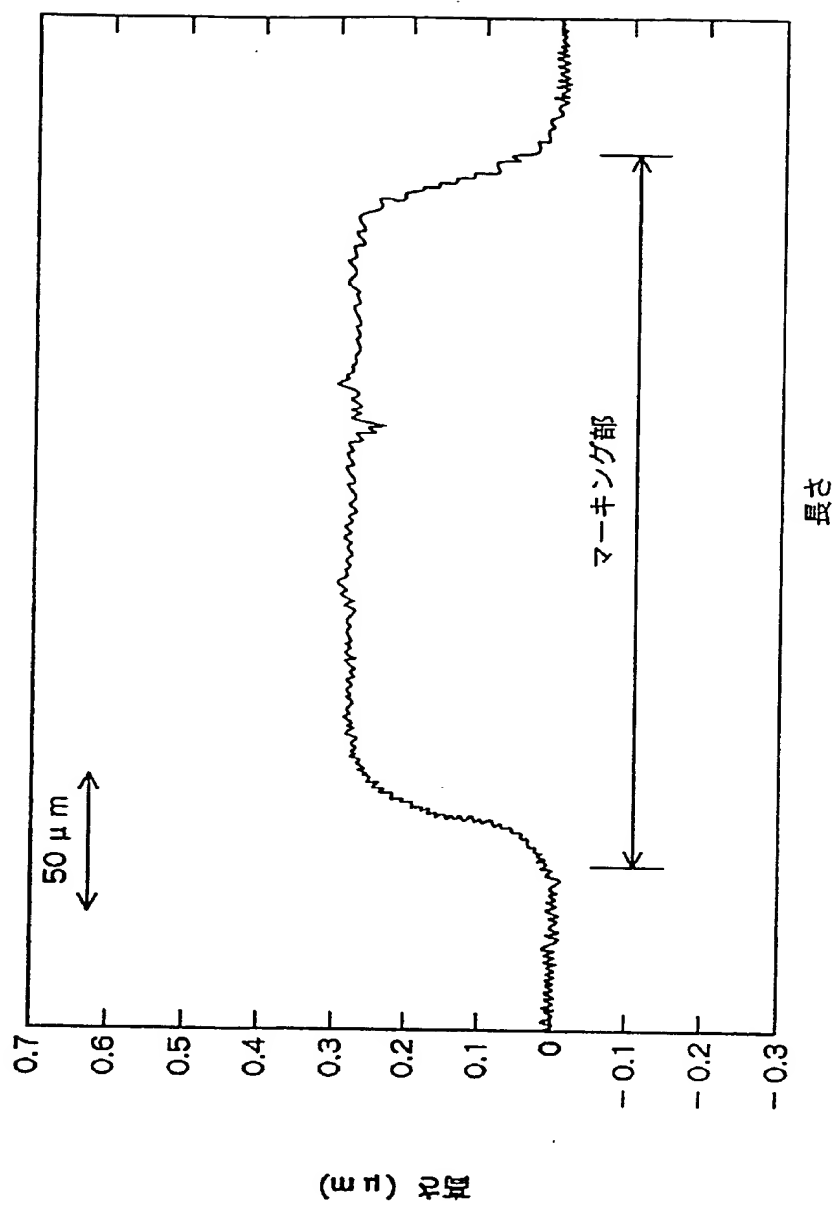


Fig. 15

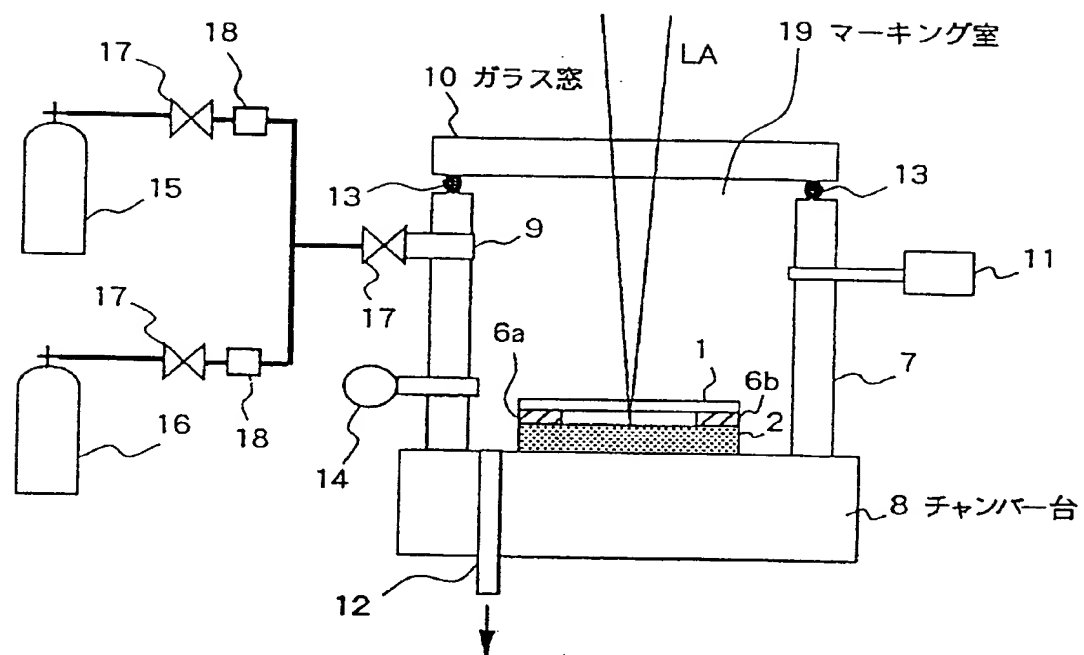
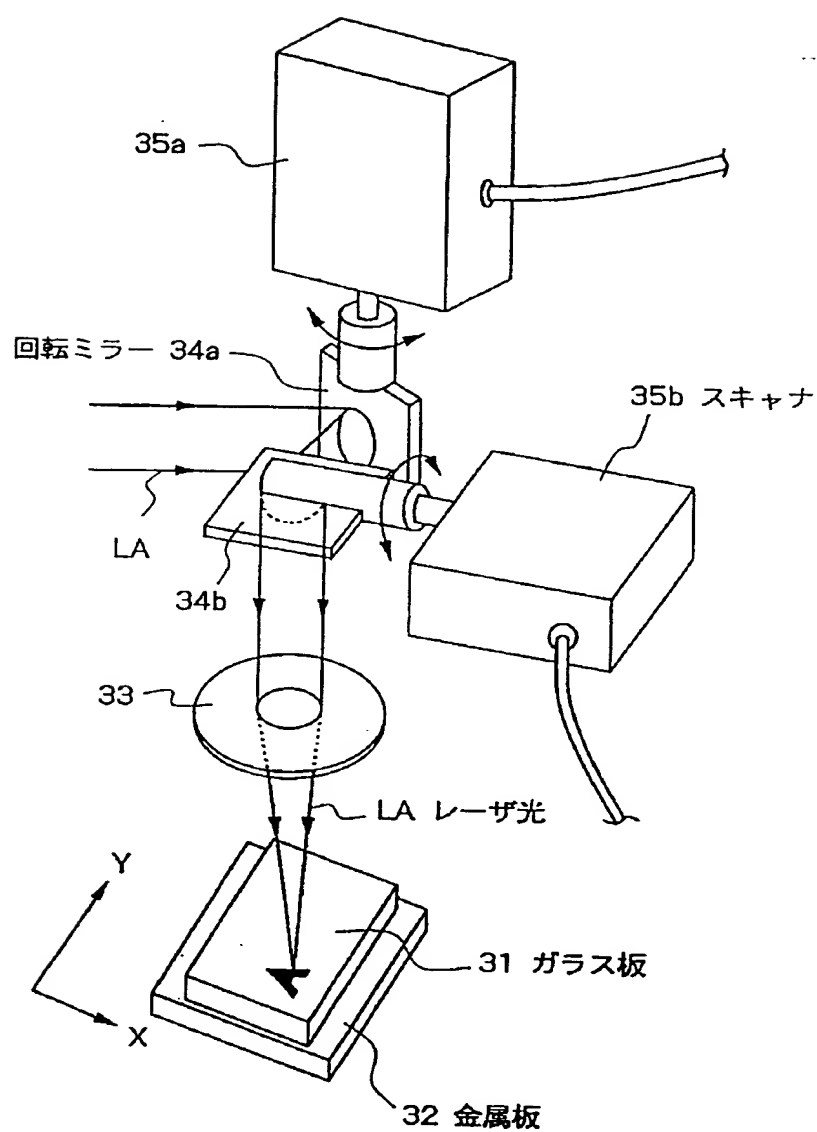


Fig. 16



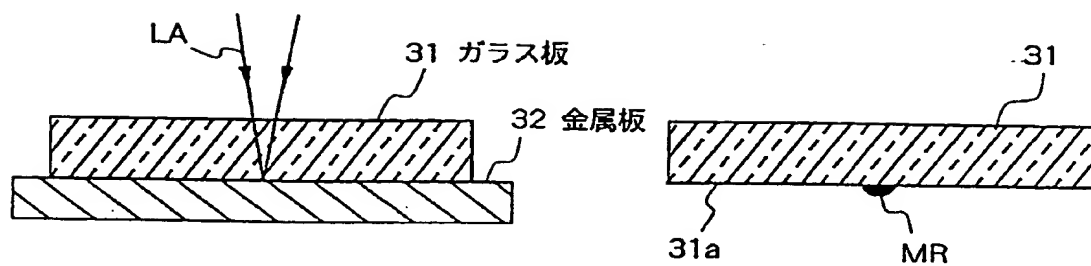
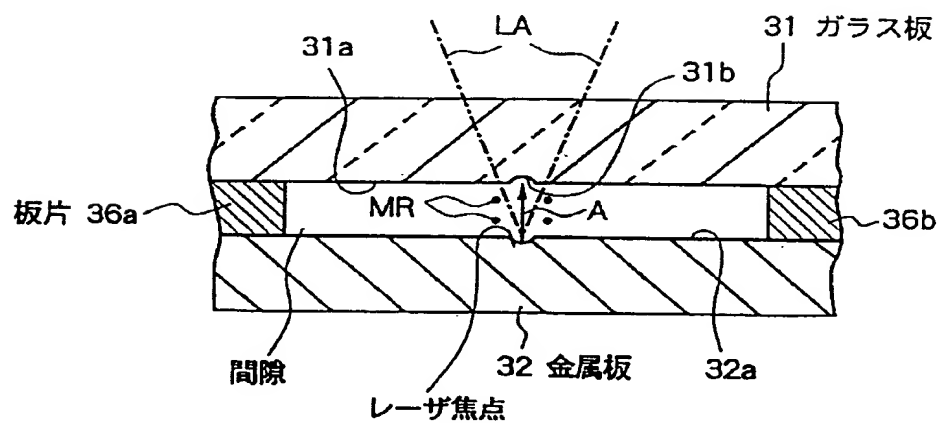


Fig. 17 (a)

Fig. 17 (b)

Fig. 18



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ B23K26/00, 26/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ B23K26/00-26/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 62-183981, A (CIBA-Geigy AG.), August 12, 1987 (12. 08. 87) & US, 4769310, A & EP, 233146, B & KR, 9500631, B1	1-15
A	JP, 57-22708, A (Daini Seikosha K.K.), February 5, 1982 (05. 02. 82) (Family: none)	1-15
A	JP, 60-224588, A (Seiko Instruments Inc.), November 8, 1985 (08. 11. 85) (Family: none)	1-15
A	JP, 2-41785, A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), February 9, 1990 (09. 02. 90) (Family: none)	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search June 5, 1998 (05. 06. 98)		Date of mailing of the international search report June 16, 1998 (16. 06. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B23K26/00, 26/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B23K26/00-26/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1998年

日本国登録実用新案公報 1994-1998年

日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 62-183981, A (チバ・ガイギー・アクチエンゲゼルシャフト) 12. 8月. 1987 (12. 08. 87) & US, 4769310, A & EP, 233146, B & KR, 9500631, B1	1-15
A	J P, 57-22708, A (株式会社第二精工舎) 5. 2月. 1982 (05. 02. 82) (ファミリーなし)	1-15
A	J P, 60-224588, A (セイコー電子工業株式会社) 8. 11月. 1985 (08. 11. 85) (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 06. 98

国際調査報告の発送日

16.08.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野村 亨

4E

9539

電話番号 03-3581-1101 内線 3426

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-41785, A (東洋製罐株式会社) 9. 2月. 1990 (09. 02. 90) (ファミリーなし)	1-15